



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
FRENTE A LA TRIBOCORROSIÓN DE
ALEACIONES BIOMEDICAS DE TITANIO
EN ELECTROLITOS QUE SIMULAN EL
SUERO HUMANO MEDIANTE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS**

**MÁSTER OFICIAL EN SEGURIDAD INDUSTRIAL Y MEDIO
AMBIENTE**

**TESIS DE MÁSTER
AUTOR: MOHAMMED KAREEM DIMAH
DIRECTORA: DRA. D^a ANNA IGUAL MUÑOZ
VALENCIA, ABRIL DEL 2012**

Dedicatoria

A mis padres

A mis hermanos

*A todos quienes me han ayudado a
elaborar y terminar mi tesis*

Gracias

Índice general

1. Objetivos	1
2. Introducción	2
2.1. El Titanio	2
2.1.1. Propiedades generales	2
2.2. Aleaciones de Titanio	6
2.2.1. Titanio CP	6
2.2.2. Aleaciones α	7
2.2.3. Aleaciones β	9
2.2.4. Aleaciones $\alpha + \beta$	9
2.3. El Titanio y su biocompatibilidad	11
2.4. Corrosión	18
2.4.1. Conceptos generales	18
2.4.2. Corrosión en Titanio y sus aleaciones	19
2.4.3. La corrosión del titanio en aplicaciones biomédicas	21
2.5. Tribocorrosion	22
2.5.1. Conceptos generales	22
2.5.1.1. Dispositivo de ensayo de desgaste por deslizamiento	24
2.5.2. Estudios sobre tribocorrosion en aleaciones de Titanio	25
3. Procedimiento experimental	28
3.1. Disoluciones	28
3.2. Materiales	29
3.3. Montaje experimental	30
3.4. Preparación de muestras	32
3.4.1. Preparación de la superficie	32
3.4.2. Preparación para la microestructura	32
3.5. Medidas de microdureza	33
3.6. Medidas electroquímicas	33
3.6.1. Ensayos Potenciostáticos	33
3.6.2. Ensayos Potenciodinámicos	33
3.7. Ensayos de tribocorrosion	35
3.7.1. Ensayos continuos	35
3.7.2. Ensayos intermitentes	36
3.8. Microscopia Optica	36
4. Resultados	38
4.1. Caracterización microestructural	38
4.2. Comportamiento electroquímico	41
4.2.1. Potencial a circuito abierto, OCP	41
4.2.2. Curvas potenciodinámicas	43



4.3. Comportamiento frente a la tribocorrosion	47
4.3.1. Ensayos continuos	47
4.3.1.1. Morfología de desgaste	58
4.3.2. Ensayos intermitentes	64
4.3.2.1. Morfología de desgaste	70
5. Discusión	72
5.1. Efecto de la aleación en el comportamiento de la corrosión y la tribocorrosion	72
5.2. Efecto del BSA en el comportamiento de corrosión y tribocorrosion	74
5.3. Efecto de la intermitencia al comportamiento de Ti6Al4V-ELI frente la tribocorrosion	75
6. Conclusiones	78
7. Referencias bibliográficas	80

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades físicas del titanio [3]	3
Tabla 2. Clasificación del Titanio según la norma ASTM F67 [12].	6
Tabla 3. Propiedades del Titanio CP [3]	6
Tabla 4. Propiedades mecánicas de aleaciones de titanio empleadas en aplicaciones biomédicas [21-52-11].	17
Tabla 5. Disoluciones y concentraciones empleadas	28
Tabla 6. Composición química de las aleaciones del titanio.	29
Tabla 7. micro-dureza de la superficie en HV500 para las aleaciones de titanio en diferentes soluciones dentro y fuera de la huella desgaste	41
Tabla 8. Valores OCP	43
Tabla 9. Valores característicos de las curvas potenciodinámicas	44
Tabla 10. Valores de la corriente media de las aleaciones de titanio en el principio del ensayo de tribocorrosion en el inicio del ensayo (I_{p0}), en el final del ensayo (I_{pF}) y durante el ensayo ($I_{sliding}$).	51
Tabla 11. Parámetros usados para determinar el volumen químico	53
Tabla 12. Valores de los volúmenes químicos, mecánicos y totales de las aleaciones de titanio tras finalizar el ensayo de tribocorrosion	57
Tabla 13. Valores de la corriente media de Ti6Al4V en el principio del ensayo de tribocorrosion en el inicio del ensayo (I_{p0}), en el final del ensayo (I_{pF}) y durante el ensayo ($I_{sliding}$).	69

Índice de tablas

Figura 1. Estructuras del titanio: a) α -HC; b) β -CC.	4
Figura 2. A) Representación de los tipos de aleaciones en función de la concentración en elemento β equivalente [2]; B y C) celdas cristalográficas de las fases β y α , respectivamente, del titanio puro[4]	5
Figura 3. Propiedades mecánicas del TiCP, grados 1 – 4 [3].	7
Figura 4. Efecto del hidrógeno en la R. Impacto. Pequeñas adiciones de Al y Mo aumentan la resistencia a temperatura ambiente mientras que el titanio no aleado sufre una fragilización severa	8
Figura 5 Microestructura de un tornillo de titanio de un implante dental. a y b) Estado recepción, c y d) Tuerca rota [14].	8
Figura 6. Efecto de los elementos de aleación en la microestructura de las es de titanio [24].	10
Figura 7. Comparación del modulo de Young de distintos biomateriales	15
Figura 8. El diagrama de Pourbaix del titanio.	20
Figura 9. Ejemplos de configuraciones de contacto en procesos de tribocorrosión.	22
Figura 10. Representación esquemática del contacto entre dos asperezas durante el deslizamiento	23
Figura 11. Esquema de un equipo bola-sobre-disco.	24
Figura 12. Electrodo de trabajo antes del pulido (izquierda), después del pulido (centro), y después del ensayo tribológico (derecha)	29
Figura 13. montaje experimental	30
Figura 14. Tribómetro	31
Figura 15. Representación esquemática de la celda electroquímica	31
Figura 16. Parámetros obtenidos a partir de una curva potenciodinámica.	35
Figura 17. Microestructura del Ti Grado 2	38
Figura 18. Microestructura del Ti6Al4V	39
Figura 19. Microestructura del Ti Grado 5	40
Figura 20. Microestructura del Ti6Al4V-ELI	40
Figura 21. Medidas de potencial a circuito abierto de las aleaciones estudiadas en la disolución PBS	42
Figura 22. Medidas de potencial a circuito abierto de las aleaciones estudiadas en la disolución PBS-BSA	42
Figura 23. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones de titanio en la disolución (a) PBS. (b) PBS-BSA.	44
Figura 24. Tercer dominio de la curva potenciodinámica “dominio pasivo” de las aleaciones de titanio en disolución PBS	45
Figura 25. Tercer dominio de la curva potenciodinámica “dominio pasivo” de las aleaciones de titanio en disolución PBS-BSA	46
Figura 26. Evolución de la corriente (I) con el tiempo de las aleaciones durante el ensayo de tribocorrosión en la disolución PBS (a) Ti6Al4V (b) Ti Grado 2 (c) Ti Grado 5 (d) Ti6Al4V-ELI	49
Figura 27. Evolución de la corriente (I) con el tiempo de las aleaciones durante el ensayo de tribocorrosión en la disolución PBS-BSA (a) Ti6Al4V (b) Ti Grado 2 (c) Ti Grado 5 (d) Ti6Al4V-ELI	51

Figura 28. Valores medios de la corriente medida durante el desgaste de las aleaciones de titanio en las diferentes disoluciones (a) corriente del inicio de desgaste (b) corriente del fin de desgaste (c) corriente media del desgaste	52
Figura 29. Carga eléctrica obtenida del Ti6Al4V en el ensayo de tribocorrosión en la disolución PBS-BSA	53
Figura 30. Volumen químico registrado de las aleaciones	54
Figura 31. Surcos de desgaste generados tras los ensayos de tribocorrosión en PBS	55
Figura 32. Perfiles de la huella de desgaste obtenida para el material Ti6Al4V y Ti Grado 2 en disoluciones de PBS	56
Figura 33. Volumen químico y mecánico de la huella producida en AS para los distintos materiales.	56
Figura 34. Imágenes de microscopía óptica de la huella de desgaste de la contraparte de alúmina	58
Figura 35. Imágenes de microscopía óptica de las huellas de desgaste de las muestras de Titanio en diferentes disoluciones	60
Figura 36. Imágenes de microscopía SEM de las huellas de desgaste de las muestras de Titanio en disoluciones de PBS	62
Figura 37. Imágenes de microscopía SEM de las huellas de desgaste de las muestras de Titanio en disoluciones de PBS-BSA	63
Figura 38. Evolución de la corriente (I) con el tiempo del Ti6Al4V ELI durante el ensayo (a)1-1, (b) 1-5, (c) 5-5, de tribocorrosión en la disolución PBS	65
Figura 39. Evolución de la corriente (I) con el tiempo del Ti6Al4V ELI durante el ensayo (a) 10 MIN, (b) 30 MIN, de tribocorrosión en la disolución PBS	66
Figura 40. Evolución de la corriente (I) con el tiempo del Ti6Al4V ELI durante el ensayo (a)1-1, (b) 1-5, (c) 5-5, de tribocorrosión en la disolución PBS-BSA	67
Figura 41. Evolución de la corriente (I) con el tiempo del Ti6Al4V ELI durante el ensayo (a) 10 MIN, (b) 30 MIN, de tribocorrosión en la disolución PBS-BSA	67
Figura 42. Los valores medios de corriente durante los ciclos de deslizamiento en los ensayos intermitentes frente a la tribocorrosión (a) 1-1, (b) 1-5 y (c) 5-5 en disoluciones de PBS y PBS-BSA	69
Figura 43. Volumen químico registrado de Ti6Al4V-ELI en disoluciones PBS y PBS-BSA	70
Figura 44. Imágenes SEM de la huella de desgaste de Ti6Al4V-ELI tras los ensayos intermitentes frente la tribocorrosion en disoluciones de PBS y PBS-BSA	71
Figura 45. Imágenes SEM de la huella de desgaste de Ti6Al4V-ELI tras los ensayos continuos frente la tribocorrosion en disoluciones de PBS y PBS-BSA	71
Figura 46. Valores del coeficiente de desgaste contra la distancia de deslizamiento en las aleaciones de Ti6Al4V-ELI después de los ensayos continuos e intermitentes en (a) PBS and (b) PBS-BSA.	77



1. Objetivos

El objetivo de la presente Tesis Final de Máster es la caracterización triboelectroquímica de varias aleaciones biomédicas de titanio para aplicaciones médicas. Para explicar los mecanismos de tribocorrosion (desgaste y corrosión) implicados en los procesos de degradación de las aleaciones biomédicas se utiliza un tribómetro bola-sobre-disco bajo condiciones electroquímicas controladas. Además, la disolución de trabajo contiene una proteína modelo del suero fisiológico humano (albúmina) de forma que se estudia la influencia de la presencia de la molécula orgánica en el comportamiento frente a la tribocorrosión de la aleación.



2. Introducción

2.1. El Titanio

En 1791 William Gregor el reverendo británico, descubrió el titanio. Examinó la arena magnética del río Elford, en el Valle de Menachan en Cornwall, Inglaterra. Él lo llamó "mechanite". Cuatro años más tarde, el químico de Berlín Martin Heinrich Klaproth reveló óxido de titanio de una forma independiente a partir de un mineral de Hungría, ahora se conoce como "rutilo".

La mitología griega le dio un nuevo nombre de los hijos de Urano y Gaia, los Titanes. Los titanes eran odiados por completo por su padre y lo detuvieron y fue cautivado en la corteza terrestre, similar a la difícil mineral de extracto por lo tanto, le dio el nombre de titanio. Se tardó más de 100 años antes de Mateo Albert Hunter, fue capaz de aislar el metal en 1910 por el calentamiento tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) con sodio en una bomba de acero. Finalmente, Wilhelm Justin Kroll de Luxemburgo es reconocido como padre de la industria de titanio. En 1932 se produjo cantidades significativas de titanio mediante la combinación de $TiCl_4$ con el calcio. En la Oficina de Minas de EE.UU. demostró que se podía extraer titanio comercialmente mediante la reducción de $TiCl_4$ cambiando el agente reductor de calcio y magnesio. Hoy en día este sigue siendo el método más utilizado y es conocido como el "Proceso Kroll". [1]

2.1.1. *Propiedades generales*

El titanio es uno de los elementos más abundante de la tierra, y suele encontrarse formando compuestos, como el rutilo (TiO_2) o la ilmenita ($FeTiO_2$). Separar el titanio de los otros elementos resultó ser una tarea muy complicada, debido a la gran afinidad del titanio por otros elementos como el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno [2]. Se tuvo que esperar hasta los años 1937-1940 para que se desarrollara un método, atractivo desde un punto de vista comercial, que permitiera la obtención de un titanio puro y dúctil: el denominado proceso Kroll. La producción de titanio a un nivel industrial hizo posible la investigación intensiva del nuevo material. La caracterización de las propiedades del Ti puro y de sus aleaciones despertó un gran interés por sus posibles aplicaciones. Una de sus características más importantes proviene de su afinidad por el oxígeno. A temperatura ambiente la capa de óxido que se forma en la superficie le proporciona una protección que aumenta su resistencia a la corrosión.

Esto lo convierte en un material ideal para aplicaciones en la industria naval, química, de automoción y medicina, al tener un buen comportamiento en medios salinos.

Sus buenas propiedades mecánicas permitieron extender sus aplicaciones a otros campos industriales como material estructural. Con una densidad de $4,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, intermedia entre la del aluminio ($2,71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y la del hierro ($7,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), y una temperatura de fusión de 1943 K , presenta claras ventajas sobre estos dos materiales para aplicaciones en la industria aeronáutica o en la construcción. Su módulo elástico específico E/ρ , de $\sim 25 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$, y la capacidad de algunas de sus aleaciones de mantener buenas propiedades mecánicas a temperaturas cercanas a 873 K permiten su uso en turbinas y en otras aplicaciones de altas temperaturas.

A pesar de todas estas características, el titanio sigue siendo un producto caro ya que su procesado requiere trabajar en atmósferas controladas para evitar la contaminación con el oxígeno, nitrógeno y carbono.

<i>Estructura cristalina</i>	α (HCP) a $T < 882^\circ\text{C}$ β (BCC) a $T > 882^\circ\text{C}$
<i>Densidad</i>	fase α (20°C): $4,51 \text{ g cm}^{-3}$ fase β (885°C): $4,35 \text{ g cm}^{-3}$
<i>Capacidad calorífica</i>	$523 \text{ J/Kg}^\circ\text{C}$
<i>Conductividad térmica</i>	$17 \text{ W/m}^\circ\text{C}$
<i>Coefficiente de Expansión térmica (20°C)</i>	$8,41 \times 10^{-6} /^\circ\text{C}$
<i>Conductividad eléctrica (relativa al Cu)</i>	0,031

Tabla 1. Propiedades físicas del titanio [3].

En la tabla 1 se indican las principales propiedades físicas del titanio puro, las cuales pueden variar ligeramente en función del contenido de elementos intersticiales (oxígeno, nitrógeno o carbono).

El titanio puro presenta una transición alotrópica de una fase hexagonal (α), a baja temperatura, a una fase cúbica (β), a temperaturas por encima de $1155,5 \text{ K}$ [4]. Tanto

las impurezas inherentes que puede tener (O, C, H...) como la presencia de otros elementos aleados modifican la temperatura de transición, estabilizando así una u otra fase. Dependiendo de la fase que se mantenga estable a bajas temperaturas se distinguen 4 tipos de aleaciones de titanio: α , $\alpha+\beta$, β metaestables y β (Fig. 1).

El titanio puro y las aleaciones que contienen estabilizadores de la fase α (elementos alfégenos), tales como Al, Sn, C, Ga o O son hexagonales a temperatura ambiente. Estos elementos aumentan la temperatura de transición α - β , T_{β} . Por el contrario, elementos como el Mo, Ta, Nb, Fe, W o V, generalmente los metales bcc (body center cubic “Estructura cúbica centrada en el cuerpo”) de transición, tienen el efecto contrario, rebajan T_{β} (betágenos). Se consigue así obtener aleaciones en fase β a temperatura ambiente, que suelen deformarse bien, aunque son susceptibles de fragilizarse a bajas temperaturas, por la posible precipitación de otras fases.

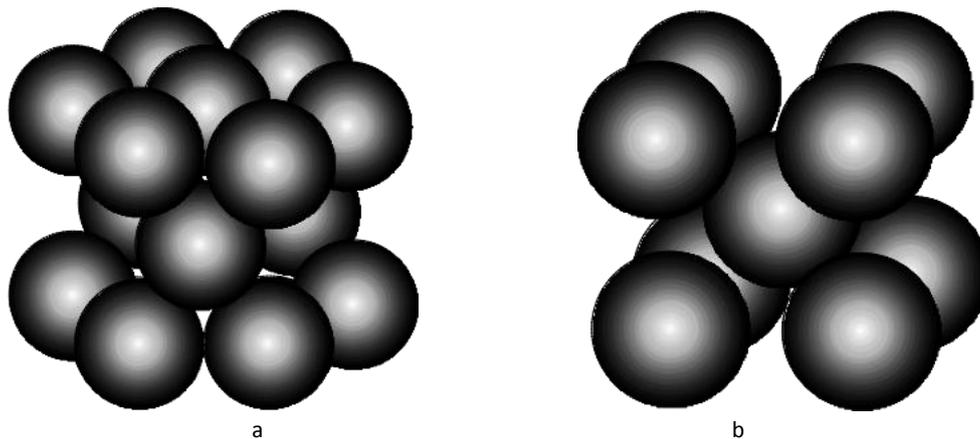


Figura 1. Estructuras del titanio: a) α -HC; b) β -CC.

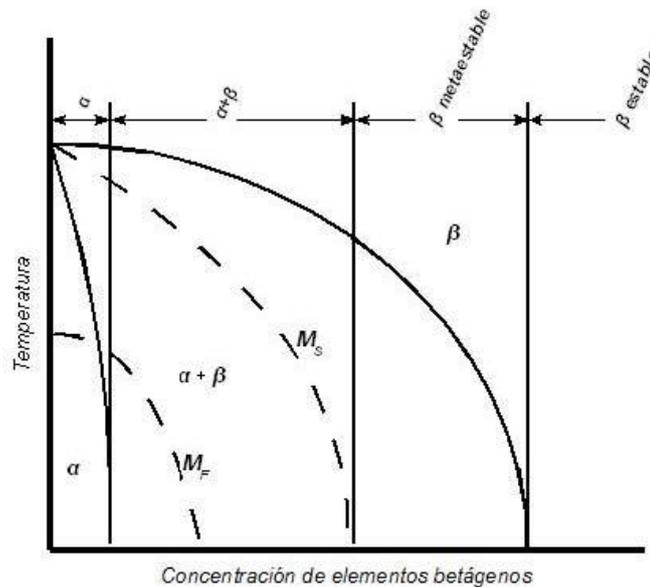


Figura 2.: A) Representación de los tipos de aleaciones en función de la concentración en elemento β equivalente [2]; B y C) celdas cristalógraficas de las fases β y α , respectivamente, del titanio puro [4].

Las aleaciones $\alpha+\beta$ son las que, en equilibrio y a temperatura ambiente, están compuestas por una mezcla de las dos fases, siendo la proporción de la fase β de entre un 10 y un 50 %. A base de tratamientos térmicos sobre ese tipo de aleaciones se consigue diseñar materiales con propiedades específicas, controlando y ajustando la microestructura, y la precipitación de la fase β . Generalmente estas aleaciones contienen elementos de los dos tipos, como en la ya citada Ti-6Al-4V.

Cuando se quieren diseñar aleaciones de titanio conviene saber en qué categoría van a entrar. Para ello se usa el contenido global de los elementos alfa y beta, tomando como referencia los contenidos equivalentes de aluminio y molibdeno, respectivamente. Existen varias fórmulas para hallar los contenidos equivalentes en molibdeno y aluminio de los diferentes elementos aleantes del titanio, y estimar la variación de T_β en función del contenido de los elementos [5].

Además de las fases α y β , en las aleaciones de titanio pueden coexistir otras fases en equilibrio o fuera de él. Estas pueden ser inducidas por tratamientos térmicos. En particular, se descubrió que en algunas aleaciones β podía coexistir una fase cúbica diferente de la β , denominada β' [6-7-8]. Esto suele ser frecuente en las aleaciones que contienen Zr y Nb.

2.2. Aleaciones de titanio

2.2.1. TITANIO CP

El titanio comercialmente puro se clasifica dentro del grupo de las aleaciones . Tal como se ha indicado, es el grupo con menor dureza y resistencia mecánica, pero máxima ductilidad, soldabilidad y resistencia a la corrosión por lo que, en el campo de la biomedicina se emplean en aplicaciones tan diversas como implantes dentales, alambres y placas para fracturas óseas [9-10-11]

La normativa de la American Society for Testing and Materials (ASTM) clasifica el titanio CP en cuatro grados, definidos por la concentración presente de otros elementos, tabla 2.

	COMPOSICIÓN (%peso)					
	N	C	O	Fe	H	Ti
GRADO 1	0,03	0,10	0,18	0,20	0,0125	Bal.
GRADO 2	0,03	0,10	0,25	0,30	0,0125	Bal.
GRADO 3	0,05	0,10	0,35	0,30	0,0125	Bal.
GRADO 4	0,05	0,10	0,40	0,50	0,0125	Bal.

Tabla 2. Clasificación del Titanio según la norma ASTM F67 [12].

A mayor concentración de elementos químicos, las propiedades mecánicas de resistencia y límite elástico aumentan, a la vez que disminuye el alargamiento [3], tabla 3 y figura 3.

	Resistencia a la tracción, MPa	Límite elástico, MPa	Elongación, %
Titanio Puro	256	106	72
GRADO 1	240	170	24
GRADO 2	345	275	20
GRADO 3	450	380	18
GRADO 4	550	483	15

Tabla 3. Propiedades del Titanio CP [3].

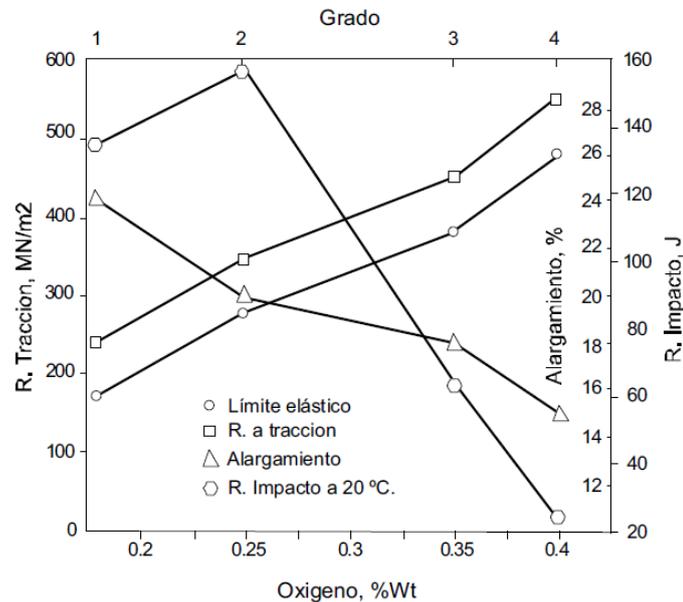


Figura 3. Propiedades mecánicas del TiCP, grados 1 – 4 [3].

2.2.2. ALEACIONES α

En las aleaciones de titanio α el efecto de los aleantes usados es generalmente el de producir un aumento de la temperatura β -transus, generando una estructura hexagonal (tipo α) a temperatura ambiente. De los elementos estabilizadores de la fase α los más interesantes industrialmente y los más empleados son el aluminio y el estaño [3]. Habitualmente estas aleaciones contienen un 5% de aluminio y 2,5% de estaño; caracterizándose por su buena soldabilidad y resistencia a la corrosión. A temperatura ambiente poseen menor resistencia que las α / β , aunque son bastante dúctiles y conformables para tratarse de una estructura hexagonal (HC) y presentan buen comportamiento a fluencia. Dentro del campo de la biomedicina se usan en aplicaciones similares al Ti CP [11].

Pese a que también estabilizan la fase α el carbono, nitrógeno e hidrógeno, en general se tiende a eliminarlos, pues son perjudiciales [3]. Concretamente, la presencia de hidrógeno provoca la formación de hidruros, los cuales favorecen la fragilidad y alteran enormemente el comportamiento mecánico, sobre todo a fatiga [13]. Tal como se observa en la figura 4, el efecto ejercido por un mismo contenido en hidrógeno depende de cada aleación:

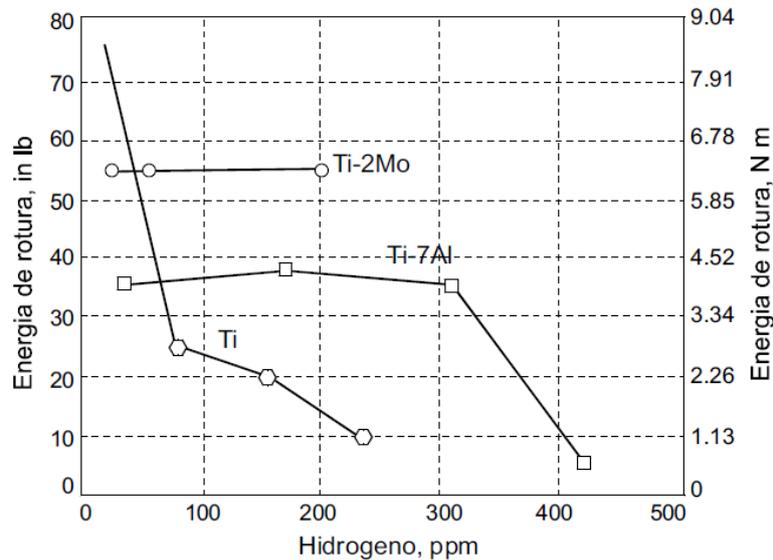


Figura 4. Efecto del hidrógeno en la R. Impacto. Pequeñas adiciones de Al y Mo aumentan la resistencia a temperatura ambiente mientras que el titanio no aleado sufre una fragilización severa.

En este sentido cabe hacer referencia a diversas fracturas sufridas por implantes dentales de titanio, cuyo estudio concluyó que las aleaciones de titanio en ambientes biológicos son susceptibles de absorber hidrógeno, lo que provoca su fragilización y rotura prematura [14]. Tal como se puede observar en la Figura 5.

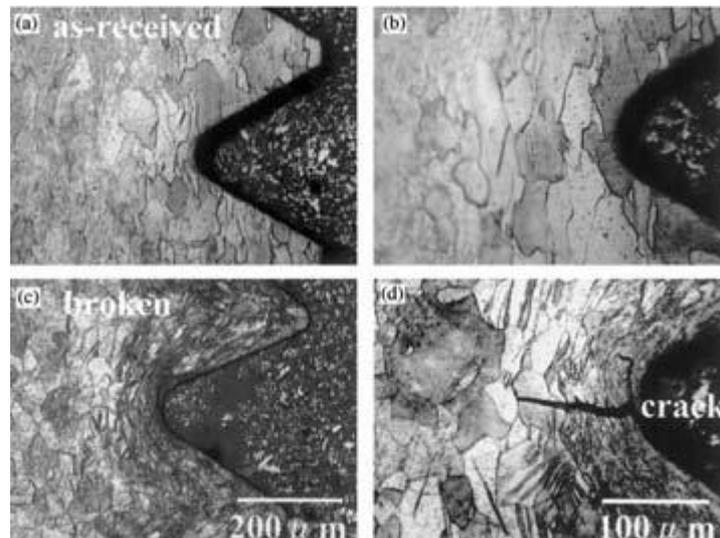


Figura 5 Microestructura de un tornillo de titanio de un implante dental. a y b) Estado recepción, c y d) Tuerca rota [14].

2.2.3. ALEACIONES β .

En éste tipo de aleaciones, el elevado contenido en elementos estabilizadores de la fase β (Cr, V, Mo...) impide que se produzca una transformación completa desde el estado beta, estabilizando dicha fase a temperatura ambiente [3-11]. A pesar de ello, la mayoría de estas aleaciones contienen pequeñas cantidades de estabilizadores de la fase α con el fin de permitir el endurecimiento por precipitación de segundas fases, incrementando con ello sus propiedades mecánicas, resistencia al desgaste y tenacidad [3]

Este tipo de aleaciones se caracteriza por poseer buena tenacidad a la fractura y elevada resistencia a tracción aunque, por otra parte, presentan transformación dúctil – frágil, por lo que no deben emplearse a bajas temperaturas [11].

Desde el punto de vista de la biocompatibilidad y su aplicación como implante, cabe destacar que, en general, las aleaciones tipo β presentan menor módulo elástico que las anteriores, siendo considerados la mayoría de elementos estabilizadores de la fase β (molibdeno, niobio y tántalo) muy biocompatibles, incluso más que los estabilizantes de la fase α como el aluminio o estaño. Ello ha conducido a la realización de diversos estudios con la finalidad de obtener aleaciones de reducido módulo, facilitando con ello la osteointegración [15-16-17]. Por otra parte, dado que la posible toxicidad podría dañar sensiblemente el cuerpo humano, además de las propiedades mecánicas, numerosos estudios han evaluado su biocompatibilidad, determinando otros aspectos como la resistencia a la corrosión o la facilidad de regeneración de células sobre el implante [16-18-19].

2.2.4. ALEACIONES $\alpha + \beta$.

La combinación de las fases α y β aporta buenas características mecánicas y elevada plasticidad, lo que convierte este grupo de aleaciones de titanio en el de mayor interés industrial [11-20]. La aleación Ti6Al4V, empleada en el presente estudio se clasifica dentro de este grupo y es muy ampliamente utilizada en el campo de los biomateriales [21].

Las aleaciones α/β se han desarrollado debido a la mala forjabilidad de las tipo α , su reducida resistencia en frío y fragilidad cuando se intenta incrementar su resistencia adicionando elementos de aleación. Todas ellas contienen elementos estabilizadores de la fase β que posibilitan la realización de tratamientos térmicos y elementos

estabilizadores de la fase α que mejoran las características mecánicas, en especial a alta temperatura [22.].

En el campo de los biomateriales las aleaciones de Titanio más empleadas corresponden a los 4 grados de Ti-cp así como la Ti6Al4V (IMI 318), a la que se dedica la mitad de la producción del titanio metal [timet.com, biomet.es, lafitt-sa.com]. La aleación Ti6Al4V se caracteriza fundamentalmente por sus buenas resistencia, soldabilidad, forjabilidad y excelente comportamiento a fatiga, presentando por el contrario mal comportamiento a temperaturas superiores a los 400 °C. Pueden encontrarse hasta doce variantes de la misma, incluidas las ELI y super ELI, con menores contenidos en elementos [23]. A pesar de la buena combinación de propiedades que presenta este grupo de aleaciones, determinados autores [15-16] han apuntado sobre la toxicidad de determinados elementos como el Al o V (estabilizadores de las fases α y β respectivamente). Ello ha conducido a la realización de diversos estudios que tratan de desarrollar aleaciones de titanio libres de éstos, fundamentalmente de tipo β pues, como se ha comentado, permiten obtener un menor módulo elástico, manteniendo unas propiedades mecánicas y alargamiento similares, lo que mejora el comportamiento junto al hueso [15-16-17].

A modo de síntesis, la figura 6 resume la evolución de diversas propiedades en función del tipo de estructura, α o β . Tal como se ha indicado, las aleaciones tipo $\alpha + \beta$ poseen propiedades intermedias, lo que les confiere gran interés industrial.

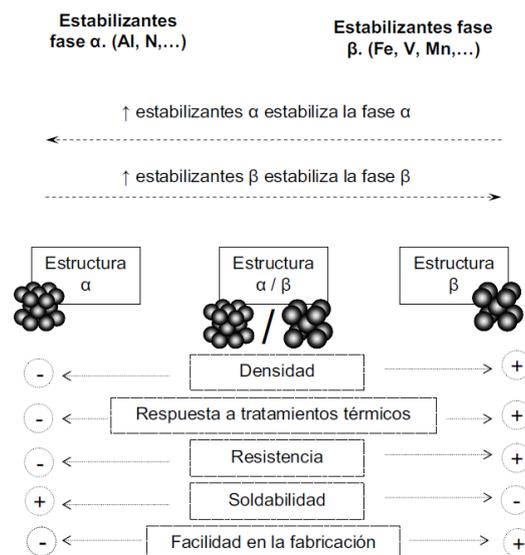


Figura 6. Efecto de los elementos de aleación en la microestructura de las es de titanio [24].

2.3. El Titanio y su biocompatibilidad

El implante es un material aloplástico, aplicado quirúrgicamente sobre un reborde óseo residual con el objetivo de servir como base o cimiento del dispositivo protésico, se pueden clasificar en función de su forma y/o de su posición. Así, según el criterio de su posición, se pueden dividir en tres subtipos: implantes subperióstios (sobre el hueso), implantes transóseos (a través del hueso) e implantes endoóseos (dentro del hueso). Existe un cuarto tipo constituido por los implantes yuxtaóseos (al lado del hueso). Este tipo de implante, a pesar de que fue el primer tipo desarrollado, no es empleado habitualmente por los odontólogos debido al colapso vascular que provoca en el hueso, pudiéndose considerar un implante en proceso de investigación.

Los implantes subperióstios son estructuras moldeadas y hechas a medida que se alojan por debajo del mucoperiostio; y los implantes transóseos, que sólo se pueden colocar en la parte frontal de la mandíbula inferior, atraviesan por completo el mucoperiostio y el hueso mandibular. Ambos tipos de implantes han obtenido porcentajes de éxito desigual y, de hecho, ya no se emplean en la práctica clínica.

Desde mediados del siglo XX, cuando empezó a utilizarse por primera vez el titanio con fines biomédicos, hasta la actualidad, las aplicaciones dentro de este campo han ido en aumento [11]. El excelente comportamiento del material en el cuerpo humano está justificado fundamentalmente por su biocompatibilidad con huesos y tejidos, siendo una material que no induce a la formación de tejidos que impidan el crecimiento del hueso alrededor del metal [25]. Por otra parte, aspectos como su resistencia a la corrosión, ligereza, relación resistencia mecánica/densidad o reducidos calor específico y coeficiente de dilatación térmica (tabla 1), favorecen la adaptación del titanio al cuerpo humano.

Las primeras aplicaciones del titanio se basaban en sus dos principales características: su buen comportamiento frente a la corrosión de una parte, y su módulo elástico específico, que es parecido al de los aceros. Con el desarrollo de diferentes aleaciones de titanio, cada una de ellas con propiedades mecánicas propias, se han ido encontrado más campos de aplicación. Entre ellos destacan su posible aplicación en reactores de fusión, o su uso como biomaterial, y material multifuncional.

Otro dominio en el que se investiga y emplea el titanio con éxito es en el campo de los biomateriales. Desde la antigüedad se emplearon metales como biomateriales, elegidos principalmente por su disponibilidad y resistencia. Con el tiempo y los nuevos



conocimientos adquiridos sobre el cuerpo humano, tanto en su mecánica como en su reacción a cuerpos ajenos, estos criterios han ido evolucionando, buscándose siempre materiales más eficaces. Hoy en día, los requisitos que deben cumplir los biomateriales son los siguientes:

- **Seguridad biológica.** No generar reacciones dañinas al interactuar con el cuerpo humano [26-27].
- **Biofuncionalidad.** Los biomateriales son compuestos inorgánicos diseñados para sustituir, en parte o totalmente, una función del cuerpo humano en condiciones aceptables de seguridad, economía y condiciones estéticas y fisiológicas, por lo que el diseño y propiedades deben adecuarse a cada uso concreto [28].
- **Respuesta apropiada de los tejidos.** La integración de un elemento ajeno al cuerpo humano, genera reacciones (fisiológicas y biológicas), principalmente en la interfaz entre el elemento implantado y los tejidos anexos, por lo que la compatibilidad del implante con los tejidos y los fluidos del cuerpo resulta de vital importancia para su eficiencia y durabilidad [29]. En este sentido, resulta tan importante fomentar un apropiado crecimiento del hueso en los implantes permanentes (osteointegración), como no generar partículas tóxicas.
- **Propiedades mecánicas.** Además de la resistencia necesaria para soportar las cargas a las que se verá sometido el implante, con el fin de regenerar un hueso sano y fuerte, es necesario estimular los osteoblastos (células de producción de hueso nuevo) mediante la transmisión eficiente de esfuerzos en la interfaz entre el implante y el hueso [30]. Para ello, resulta fundamental que la rigidez del implante sea lo más semejante posible a la del hueso, lo que constituye el principal objetivo de la presente tesis, pues si éste no se regenera, se producirá su debilitamiento y aflojamiento [31].
- **Resistencia a la fatiga.** A diferencia del hueso, que se remodela mediante la aplicación de esfuerzos, los implantes generalmente fracasan a fatiga [31]. Por ello, además de la resistencia ante cargas estáticas, en el tratamiento de fracturas óseas resulta de gran importancia la resistencia a fatiga.
- **Resistencia a la corrosión.** Sólo los metales más nobles, como el oro y algunos del grupo del platino, o los más pasivos, como el titanio y el cromo, tienen alguna posibilidad de mantener un ritmo de corrosión lo

suficientemente bajo como para ser considerados como alternativas aceptables [31]. La inoxidabilidad de un metal se produce por pasivación de su superficie, esto es, por formación de una fina película superficial de óxido que resulte adherente, compacta y dificulte los fenómenos de difusión de oxígeno a través de ella, disminuyendo así la velocidad de progresión de la corrosión [29-32]. Por ello, en implantes metálicos, la importancia de la liberación de los productos de corrosión a los tejidos biológicos resulta de vital importancia [33-34].

- **El desgaste de las superficies articulares.** Los fenómenos de desgaste en implantes tienen lugar en situaciones en las que exista un movimiento relativo de deslizamiento entre dos componentes en contacto, lo que ocurre fundamentalmente en prótesis articulares, tendones y ligamentos. Los efectos que produce resultan adversos no sólo por la pérdida de material, sino también por la liberación de pequeñas partículas al organismo, que normalmente provocan reacciones y conducen necesariamente a un recambio del implante [31].
- **La durabilidad de los recubrimientos y tratamientos superficiales.** La aplicación de recubrimientos y tratamientos superficiales puede realizarse tanto con el objetivo de proporcionar una superficie biocompatible o bioreactiva a una superficie bioinerte [35-28] como con el fin de mejorar la resistencia al desgaste [36].
- **Facilidad de procesado.** Como se ha anticipado, la elevada reactividad del titanio dificulta su extracción y procesado, por lo que se requieren técnicas de vacío para minimizar la contaminación de la pieza obtenida y obtener unas propiedades adecuadas a la aplicación final.
- **Disponibilidad.** La fabricación de componentes para aplicaciones biomédicas debe realizarse a un precio asequible, con el fin de mantener un stock adecuado que permita intervenir quirúrgicamente al paciente de urgencia en caso de necesidad.

La mayoría de estos factores que condicionan el diseño del implante se engloban dentro de un único concepto: “biocompatibilidad”, entendiéndolo como tal la habilidad del componente para permanecer en una situación específica con una buena respuesta por parte del huésped. Dentro de este concepto, pueden definirse distintas categorías de materiales en función de la interacción entre el implante y el tejido humano [28]. Así, puede distinguirse entre materiales:



- **Incompatibles:** aquellos que generan sustancias tóxicas pudiendo provocar desde simples alergias, hasta la no asimilación por parte del individuo.
- **Biocompatible:** Aquellos que generan sustancias pero en concentraciones no tóxicas.
- **Bioinertes:** Aquellos que no generan partículas tóxicas. Generalmente la interfase entre el implante y el material únicamente es capaz de transmitir esfuerzos de compresión (“bony on-growth”).
- **Bioactivos:** Aquellos, como los fosfatos de calcio, que presentan una interacción positiva con los tejidos circundantes, formándose una unión química en la interfase entre ambos. Además de los esfuerzos de compresión, en cierta manera son capaces de transmitir esfuerzos de tracción y cortante (“bony in-growth”) a través de la interfase entre ambos.

Mientras que materiales como los aceros inoxidable se consideran biocompatibles, autores como Heimann et al. [28], consideran el titanio como un material bioinerte. No obstante, según Simske [37] se ha demostrado cierta liberación de iones bajo condiciones que probablemente se repetirían in vivo.

En definitiva, para hacer frente a los factores anteriormente descritos, y cumplir adecuadamente su función, en biomateriales metálicos como el titanio, resultan de gran relevancia clínica características como:

- Resistencia mecánica suficiente [38].
- Un módulo elástico lo más parecido posible al del hueso [17-39].
- Adecuada resistencia para soportar cargas cíclicas (fatiga) [40].
- Porosidad y tamaño de poro tales que faciliten la osteointegración [41].
- Ausencia de reacciones de tejido adversas [26].
- Elevada resistencia a la corrosión y al desgaste, con el fin de evitar la formación de iones y partículas y, en caso de que se formaran, que fuesen reabsorbibles o, por lo menos, no tóxicas [34].

En las últimas décadas, las aleaciones de titanio han demostrado ser apropiadas como materiales para implantes, cumpliendo relativamente bien con los criterios de resistencia y biocompatibilidad. El titanio puro es de hecho el metal más biocompatible. Sin embargo, debido a sus propiedades mecánicas las aleaciones más utilizadas en el pasado fueron las de Ti-6Al-4V o Ti-5Al-2.5Fe. Estas aleaciones presentan signos de toxicidad a largo plazo debido a sus elementos aleantes. Además, aun teniendo un módulo elástico más parecido al del hueso que otros materiales

metálicos que se han usado en implantes, sigue siendo demasiado alto, como se puede apreciar en la Fig. 7, lo que puede originar fallos en algunos implantes. En consecuencia, se sigue investigando en el desarrollo de nuevas aleaciones de titanio más eficaces como biomaterial.

Estos desarrollos se centran en aleaciones de tipo β , por el control que se puede hacer de su microestructura durante el procesado a través de los tratamientos térmicos, y por presentar un módulo elástico más bajo que las aleaciones de tipo α o $(\alpha+\beta)$. Así, se están investigando nuevas familias de biomateriales, compuestos esencialmente de Ti, Nb, Ta, Zr, Mo y/o Sn, que presentan un módulo de Young bajo, comprendido entre 50 y 80 GPa, dependiendo de la composición y del procesado [7-8-42-43-44-45]. Las aleaciones que más expectación han suscitado han sido las de Ti-Nb-Ta-(Zr) [43], por tener el módulo de Young más bajo.

En particular, en Japón han desarrollado una aleación denominada "GUM Metal", de composición Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (% en masa) que, además de tener un módulo de Young bajo, presenta unas propiedades mecánicas apropiadas para diversos campos de aplicación [46].

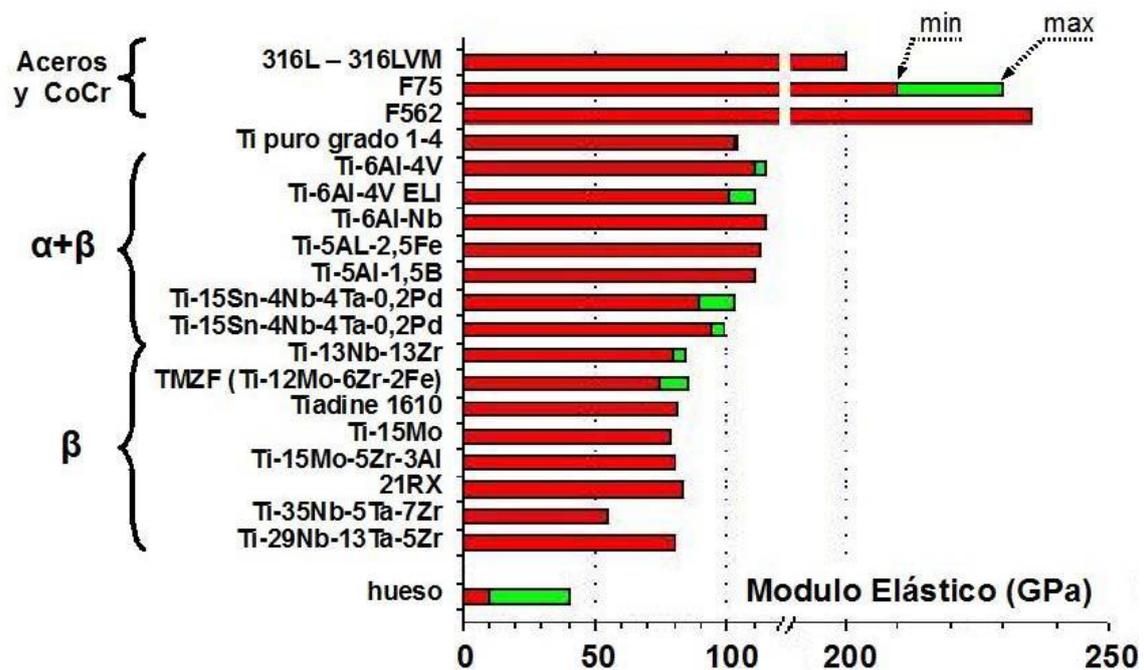


Figura 7: Comparación del modulo de Young de distintos biomateriales

Por otra parte, pese a que de entre los materiales metálicos empleados como implante, las aleaciones base titanio presentan la mejor combinación de resistencia, ductilidad, módulo elástico y resistencia a la corrosión su rigidez (110 GPa) todavía



queda muy alejada en relación a la del hueso humano (10-30 GPa) [47]. Ello impide que el hueso trabaje correctamente, por lo que no se regenera de forma adecuada, lo que conduce a su debilitamiento y aflojamiento (reabsorción ósea) [48].

Cabe indicar además que, pese a que sus excelentes propiedades lo han conducido a ser empleado en muy diversas aplicaciones dentro de la biomedicina (sistemas de fijación y osteosíntesis, prótesis ortopédicas, implantes dentales, carcasas de marcapasos...) [49], es necesario desarrollar su aptitud para favorecer el crecimiento del hueso. En definitiva, para mejorar el comportamiento en servicio de los implantes permanentes, resulta fundamental generar una respuesta apropiada de los tejidos, lo que implica tanto no producir partículas tóxicas, como fomentar un apropiado crecimiento del hueso (osteointegración) [26]. En este sentido, pese a que el titanio se considera un material bioinerte (no genera partículas tóxicas), es necesario incrementar su rugosidad superficial, así como tratar de generar un tamaño de poro tal que permita el desarrollo del hueso y, con ello, la rápida recuperación del paciente.

Con el fin de paliar estos inconvenientes, en los últimos años se han desarrollado un gran número de técnicas, tratando tanto de fomentar la osteointegración y reducir la rigidez del implante, como de mejorar la resistencia al desgaste [50]. Entre los primeros cabe destacar métodos como la sinterización de microesferas, la fabricación mediante espaciadores, sinterización por láser, etc. [47-51], mientras que otros como la implantación iónica, proyección por plasma, sinterización de bolas,... buscan mejorar la resistencia al desgaste e integración ósea mediante la modificación superficial [50].

Por tanto, a pesar de que las excelentes características del titanio y sus aleaciones lo hacen idóneo para su uso en el cuerpo humano, determinadas propiedades como su elevada reactividad, rigidez en comparación con la del hueso y la reducida capacidad de osteointegración que presentan las piezas densas de este material, dificultan tanto su obtención como un adecuado comportamiento en servicio. Por ello, resulta necesario tanto desarrollar piezas de titanio menos rígidas y con características que permitan la osteointegración, como minimizar la reactividad durante su obtención, pues degradaría las características de la pieza obtenida.

La tabla siguiente refleja las propiedades mecánicas de gran parte de aleaciones de titanio empleadas en biomedicina. Tal como se ha descrito, las aleaciones tipo α presentan la menor resistencia y máxima ductilidad, mientras que las β y α/β presentan rangos de propiedades más amplios, función de la microestructura generada tras el proceso de fabricación y tratamiento térmico aplicado [21-52-11]. Tal

como se observa, se han desarrollado aleaciones tipo β , libres de componentes tóxicos y de menor rigidez, lo que facilita la adecuación del trabajo junto al hueso.

Entre ellas, la aleación Ti6Al4V es una de las más empleadas en biomedicina, especialmente en aplicaciones ortopédicas y de osteosíntesis [53]. Las aleaciones de Ti64 empleadas para la fabricación de implantes reciben diversos nombres comerciales en función del fabricante (TivaniumR, TivaloyR, TikrutanR).

<i>Aleaciones de Ti empleadas en aplicaciones biomédicas</i>					
<i>Aleación</i>	<i>Tipo</i>	<i>E, GPa</i>	<i>σ_R, MPa</i>	<i>σ_Y, MPa</i>	<i>A, %</i>
<i>Ti puro</i>	α	n/a	256	106	72
<i>TiCP, grado 1</i>	α	102	240	170	24
<i>TiCP, grado 2</i>	α	103	345	275	20
<i>TiCP, grado 3</i>	α	105	450	380	18
<i>TiCP, grado 4</i>	α	105	550	483	15
<i>Ti6Al4V (ELI)</i>	α	110 - 113	860	795	10
<i>Ti6Al4V</i>	α/β	110 - 113	930	860	10
<i>Ti5Al2,5V</i>	α/β	-	690	586	15
<i>Ti5Al2,5Fe</i>	α/β	110	1033	914	
<i>Ti6Al7Nb</i>	α/β	105	862	793	10
<i>Ti13Nb13Zr</i>	β	75 - 79	1030	900	15
<i>Ti12Mo6Zr2Fe</i>	β	74 - 85	1000	965	15
<i>Ti15Mo</i>	β	78	793	655	22
<i>Ti16Nb10Hf</i>	β	-	486	276	16
<i>Ti15Mo2,8Nb0,2Si</i>	β	-	793	655	22
<i>Ti15Mo5Zr3Al</i>	β	75-113	882-1312	870-1284	
<i>Ti30Nb</i>	β	42	700	500	20
<i>Ti35Zr10Nb</i>	β	-	897	621	16
<i>Ti29Nb13Ta4,6Zr</i>	β	60	-	-	-
<i>Ti35Nb7Zr5Ta</i>	β	55	590	530	20
<i>Ti30Ta</i>	β	58	740	590	28
<i>55Ti8Ni</i>	Intermetálico		1034	345	20

Tabla 4. Propiedades mecánicas de aleaciones de titanio empleadas en aplicaciones biomédicas [21-52-11].

2.4. Corrosión

2.4.1. Conceptos generales

Según la definición descrita en la norma americana ASTM G15-08 [54], la corrosión es la reacción química o electroquímica entre un material, normalmente un metal, y su medio, la cual produce un deterioro del material y de sus propiedades.

Un metal, a través de la corrosión, retorna a la forma combinada formando óxidos, sulfuros, hidróxidos, etc, que es la forma en que habitualmente se encuentran en la naturaleza por tratarse de formas termodinámicamente más estables.

La reacción básica de corrosión (oxidación del metal) se puede expresar de la siguiente manera:



Cabe decir que el proceso de corrosión es natural y espontáneo y que cuanto mayor es la energía consumida en la obtención del metal a partir del mineral, más fácilmente reverte el material al estado combinado. Es decir, la metalurgia extractiva y la corrosión son procesos de acción opuesta.

Para que el proceso global de corrosión esté perfectamente definido, la reacción de oxidación del metal (1) tiene que ocurrir acompañada de la reacción de reducción:



Para que pueda existir la corrosión electroquímica tiene que existir un medio capaz de conducir los iones, llamado electrolito. También un sistema de conducción eléctrica es necesario para cerrar el circuito y constituir la denominada Pila de Corrosión.

Para mejor comprensión de los equilibrios químicos presentes en la corrosión de metales se llevan a cabo ensayos electroquímicos como las curvas de polarización potenciodinámicas (registro de la variación de intensidad o de potencial cuando se aplica, respectivamente, un potencial o intensidad creciente al electrodo). Cabe destacar que la polarización puede producirse espontáneamente, porque la reacción implicada esté termodinámicamente favorecida, o puede provocarse mediante la aplicación de una corriente externa.

2.4.2. Corrosión en Titanio y sus aleaciones

El titanio es muy reactivo, especialmente en contacto con el oxígeno o agua, en un milisegundo se forma una capa de óxido por adsorción (oxidación superficial) pasiva y estable de TiO , TiO_2 o TiO_3 , de aproximadamente 100 \AA de grosor. A bajas temperaturas el titanio es inmune al ataque corrosivo del agua salada o atmósferas marinas. También es excepcionalmente resistente al ataque por:

- Ácidos.
- Bases.
- Halogenados.
- Aguas naturales.
- Gases corrosivos.
- Atmósferas reductoras.
- Pasivación con inhibidores.
- Medios orgánicos.

La estabilidad del titanio en varias condiciones de potencial y pH se puede observar en los diagramas de Pourbaix. Los diagramas tienen tres zonas distintas: inmunidad, corrosión y pasividad. La zona de inmunidad (immune) es la región en la cual el metal está estable, i.e. no hay corrosión; la zona de corrosión (corrosion) es la región en la cual el "film" de óxido es soluble; y la región de pasividad (passive) es la región en la cual se forma un "film" insoluble, que impide la corrosión [55].

Sumergir el titanio en un electrolito genera varias sustancias. Que incluyen nueve sólidos: titanio (Ti), monóxido de titanio (TiO), hidróxido de hypotitanous ($\text{TiO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Ti}(\text{OH})_2$), sesquióxido titanio (Ti_2O_3), hidróxido de titanio ($\text{Ti}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ti}(\text{OH})_3$), pentaóxido de titanio (Ti_3O_5), dióxido de titanio o rutilo (TiO_2), dióxido de titanio hidratado ($\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Ti}(\text{OH})_4$), peróxido hidratado de titanio ($\text{TiO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y siete sustancias disueltas de hypotitanous: iones (Ti^{+2}), iones de titanous (Ti^{+3}), iones de titanyl (TiO^{+2}), iones de titanate (HTiO^{-3}), iones de pertitanyl (TiO_2^{+2}), iones de ácido pertitanate (HTiO_4^-) y iones de pertitanate (TiO_4^{-2}) [55]. Una reacción compleja se produce entre las 16 formas de titanio en la disolución acuosa. El diagrama de Pourbaix es útil en la simplificación de la reacción compleja. El diagrama se construye teniendo en cuenta la energía libre de Gibbs y la ecuación de Nernst. El titanio no es un metal noble, cuando se aplica un potencial de electrodo de más de $-1,81 \text{ V}$ (SHE) (que corresponde a una concentración de iones de 10^{-6}), una capa de pasivación del óxido de titanio se forma en su superficie. Iones de titanio, incluido Ti^{+2} , Ti^{+3} , TiO^{+2} y TiO_2^{+2} , se forman cuando el titanio es atacado por ácidos fuertes no oxidantes (HF , HCl , HClO_4 ,



...etc.). TiO o $Ti(OH)_2$ and Ti_2O_3 o $Ti(OH)_3$ son inestables en agua [55]. En presencia de disoluciones ácidas sin un agente oxidante, estos iones se disuelven con la evolución de hidrógeno, generando Ti^{+2} y Ti^{+3} . Ti_3O_5 es termodinámicamente inestable con respecto a TiO_2 y Ti_2O_3 , y tiende a descomponerse en una mezcla de estos dos óxidos. $TiO_3 \cdot 2H_2O$ es inestable en presencia de agua y mucho más soluble que el TiO_2 y $Ti(OH)_4$. Se disuelve en disoluciones ácidas (con la formación de TiO^{+2} , y en disoluciones alcalinas se forma $HTiO^{-3}$, $HTiO^{-4}$ y/o TiO_4^{-2} . TiO_2 o $Ti(OH)_4$ son más estables que todos los óxidos de titanio. El óxido es bastante soluble en una disolución fuertemente ácida, y se reduce a Ti^{+3} or TiO^{+2} . La literatura no contiene datos termodinámicos en $HTiO^{-4}$, TiO_4^{-2} o $TiO_3 \cdot 2H_2O$ sin embargo, los dominios de estas sustancias puede ser descrito en el diagrama de Pourbaix en la figura 8, considerando la relación entre los dominios de TiO^{+2} , $Ti(OH)_2$ y $HTiO^{-3}$. El óxido/óxidos hidratados Ti_3O_5 , $Ti(OH)_2$, $Ti(OH)_3$, $TiO_3 \cdot 2H_2O$, y $Ti(OH)_4$ en la disolución son fáciles de disolver, formando sustancias de iones de modo que el óxido hidratado de $Ti(OH)_4$ es más estable que otros óxidos hidratados en el sistema Pourbaix del titanio.

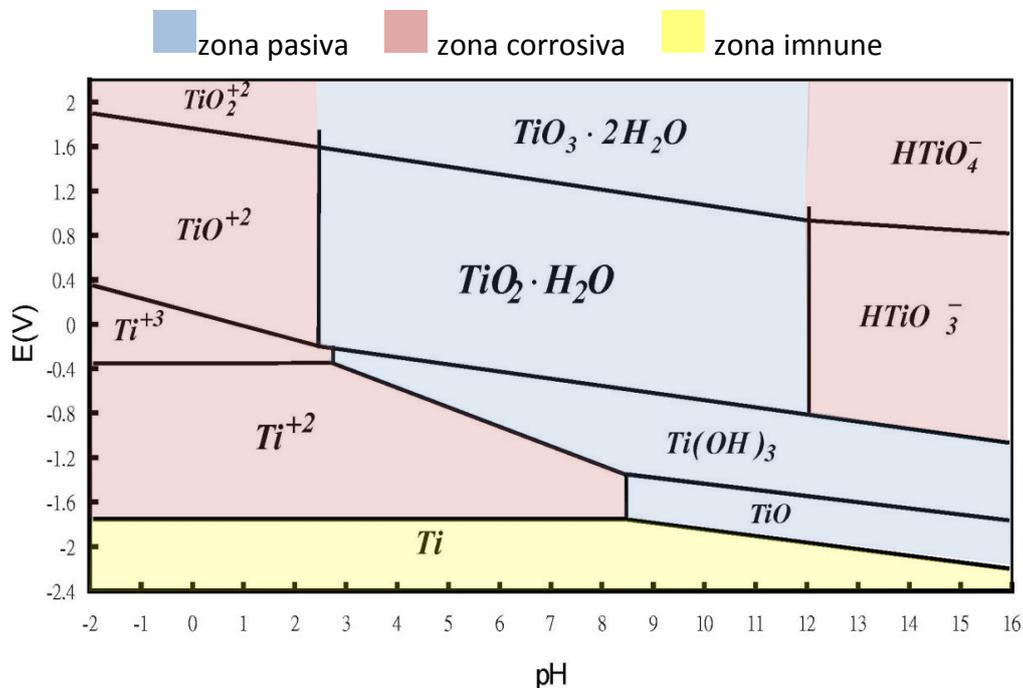


Figura 8 El diagrama de Pourbaix del titanio.

2.4.3. *La corrosión del titanio en aplicaciones biomédicas*

El uso de materiales metálicos en medios acuosos, como es el cuerpo humano, da lugar a la aparición de fenómenos corrosivos en medio húmedo, llamados procesos electroquímicos. El conocimiento de estos procesos es esencial para la comprensión de la estabilidad de los implantes metálicos en el cuerpo humano. De hecho, si se produce la degradación del material sintético debido a estas interacciones, las posibles consecuencias son la liberación de productos de corrosión y de iones metálicos, los cuales pueden tener claros efectos citotóxicos. La magnífica osteointegración que presenta el Ti cp y sus aleaciones se debe, en gran medida, a las adecuadas reacciones electroquímicas que se producen cuando éste se implanta en el huésped.

Las aleaciones de titanio forman espontáneamente una capa pasiva de óxido de titanio que es la responsable de su magnífica resistencia a la corrosión. Dicha capa está compuesta por óxidos amorfos de titanio, desde Ti_2O hasta TiO_2 , con un espesor variable entre 5 y 10 nm según el tratamiento, el acabado superficial, el medio, etc. La capa de pasivación se forma de manera natural tras pocos milisegundos de contacto del titanio con un medio conteniendo oxígeno, aunque también se puede producir y hacer más espesa mediante tratamientos químicos y electroquímicos [56]. Los diagramas de Pourbaix, como se ha mostrado anteriormente, demuestran que la capa protectora del Ti cp, principalmente formada por TiO_2 , es resistente químicamente en el medio fisiológico y se repasa espontáneamente si se desprende como consecuencia de la acción mecánica. De hecho, el rango de pasividad electroquímica es mucho más amplio que la región de potenciales a la cual se puede ver sometida en el medio fisiológico. También cubre un rango de estabilidad amplio a diferentes pH, excepto en casos especiales donde se producen condiciones reductoras severas por la acción de un medio altamente acidificado, o fuertemente carente de oxígeno.

A pesar de las magníficas propiedades electroquímicas [57] y resistencia a la corrosión del titanio para su uso como sustituto de tejidos duros, se han demostrado problemas de carácter electroquímico asociados con procesos de degradación de este metal. Entre ellos encontramos la formación de pilas galvánicas por contacto eléctrico de implantes dentales de titanio con superestructuras de otro material, el aflojamiento de prótesis articulares cementadas [58] debido a corrosión por aireación diferencial asistida por desgaste y fretting, citotoxicidad causada por la cesión de iones desde el implante al tejido circundante, la interferencia en los procesos regenerativos causada por la presencia de partículas del metal y/o del óxido en el huésped, y corrosión localizada bajo condiciones bioquímicas específicas causadas por compuestos oxigenados que generan los macrófagos.



2.5. Tribocorrosion

2.5.1. Conceptos generales

Se define como tribocorrosión la degradación irreversible que sufre un material por el efecto de la interacción simultánea, mecánica y físico-química, de dos superficies en contacto, en presencia de un medio corrosivo. [59].

Este fenómeno puede pasar para una grande variedad de configuraciones de contacto, algunas de ellas resumidas en la figura 9.

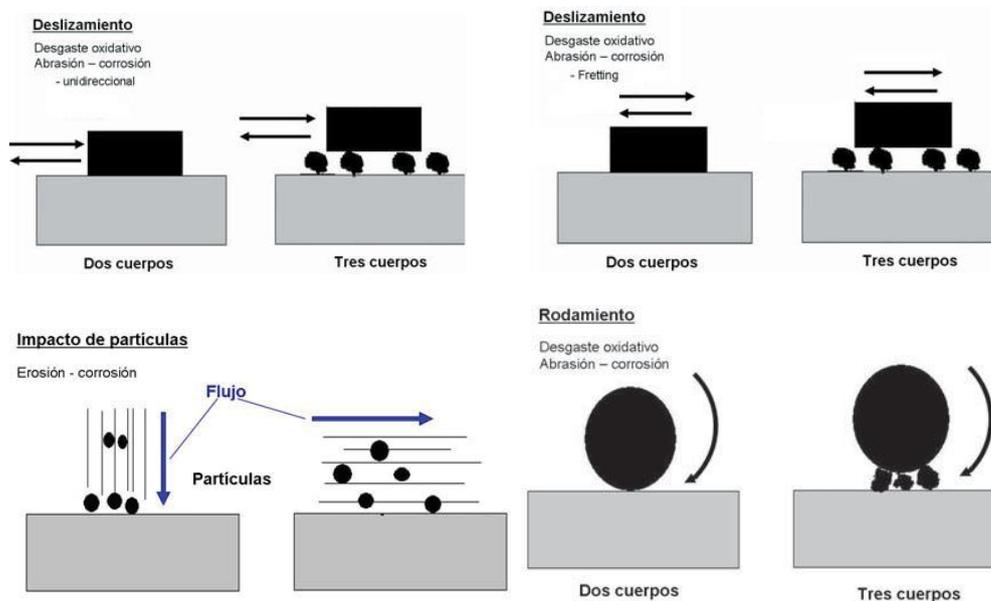


Figura 9. Ejemplos de configuraciones de contacto en procesos de tribocorrosión.

El desgaste por deslizamiento es una de las configuraciones más extendidas para el estudio de fenómenos de tribocorrosión. Se define como desgaste por deslizamiento el desgaste que se produce cuando dos superficies sólidas deslizan una sobre la otra. En la mayor parte de aplicaciones prácticas las superficies deslizantes están lubricadas, y el desgaste que se produce es definido como desgaste por deslizamiento lubricado. Sin embargo, en algunas aplicaciones de ingeniería y en muchas investigaciones a escala de laboratorio, las superficies deslizan al aire sin un lubricante. El desgaste resultante se denomina desgaste por deslizamiento en seco, aunque, con frecuencia, tiene lugar en aire ambiental con humedad apreciable.

El término de desgaste adhesivo es usado algunas veces para describir el desgaste por deslizamiento, pero este término puede ser engañoso. Ya que, no obstante la

adhesión juega un papel muy importante en el desgaste por deslizamiento, ésta es sólo uno de los diversos mecanismos químicos y físicos que pueden estar implicados en el proceso global. Por lo que es importante tener en mente que la frontera entre los diferentes tipos de desgaste no es rígida. De hecho, bajo ciertas condiciones de deslizamiento se pueden formar partículas de desgaste abrasivas que pueden originar un proceso de abrasión como el caso en las aleaciones de titanio y el titanio puro.

Cuando dos superficies en contacto deslizan una sobre la otra, una de ellas o ambas sufrirá desgaste. Un análisis teórico muy simple de este tipo de desgaste es debido a Archard (1953) [60]. Su simplicidad pone de relieve las principales variables que influyen en el desgaste por deslizamiento:

$$V = \frac{KW}{H} = kW \quad (3)$$

Donde V es el volumen desgastado por unidad de distancia deslizada (mm^3/m), W es la carga aplicada (N), K es el coeficiente de desgaste adimensional, H es la dureza del material (N/mm^2) y k es el coeficiente de desgaste dimensional (mm^3/Nm).

El modelo fue desarrollado para metales, pero ayuda a comprender el mecanismo de desgaste de otros materiales. El punto de partida, es suponer que el contacto entre dos superficies se produce en el punto donde las asperezas entran en contacto y que el área total es igual a la suma de las áreas de contacto individuales (figura 10).

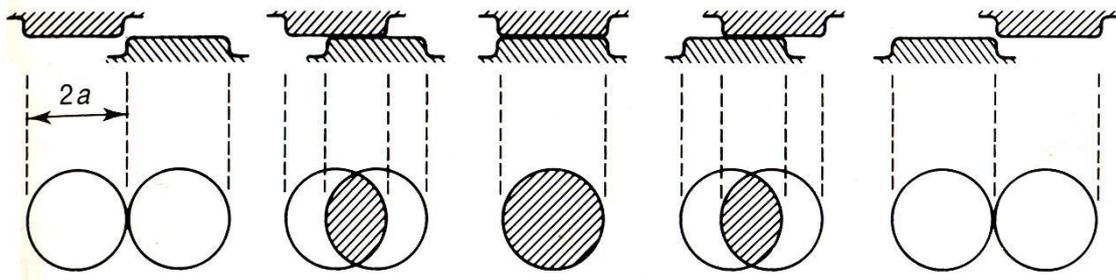


Figura 10. Representación esquemática del contacto entre dos asperezas durante el deslizamiento.

El deslizamiento continuo conduce a la continua formación y destrucción de la unión entre asperezas individuales. El desgaste está asociado al desprendimiento de fragmentos de material de las asperezas. El valor de K es una medida de la probabilidad de que la ruptura de las micro-uniones entre asperezas origine una interfaz diferente a la original. De forma que si esto se produce, ocurrirá una transferencia de material de una superficie para la otra, es decir ocurrirá un desgaste adhesivo. Este parámetro proporciona un medio valioso para comparar la severidad

del proceso de desgaste en diferentes sistemas. En aplicaciones de ingeniería se utiliza más el valor de k .

2.5.1.1. Dispositivo de ensayo de desgaste por deslizamiento

Son múltiples las geometrías de ensayo que se utilizan para el estudio del desgaste por deslizamiento. Los laboratorios de investigación tratan de simular las aplicaciones prácticas, de forma que puedan obtener datos de diseño útiles en cuanto a tasas de desgaste y a coeficientes de fricción. Para ello, es muy importante el control y la medida de todas las variables que puedan influenciar al desgaste. Un leve cambio en las condiciones de deslizamiento puede dar lugar a cambios considerables en el mecanismo de eliminación de material predominante y en la velocidad de desgaste asociada al mismo.

Entre las configuraciones de ensayo normalizadas internacionalmente, se encuentran los ensayos pin-on-disk o punzón sobre disco 26. En este tipo de ensayo, las superficies deslizantes están dispuestas de forma asimétrica y, con toda probabilidad, experimentan velocidades de desgaste diferentes, incluso aunque sean del mismo material (figura 11).

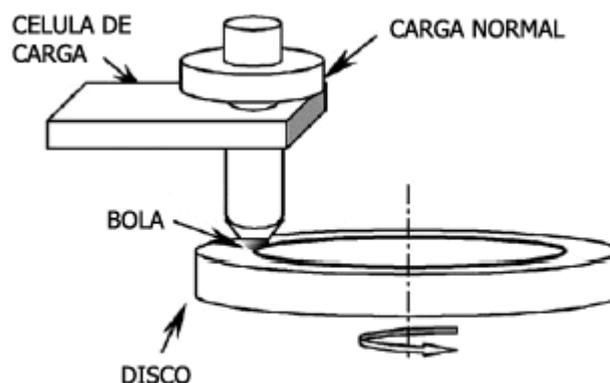


Figura 11. Esquema de un equipo bola-sobre-disco.

Dentro del par acoplado, uno de los componentes es tratado como la probeta de ensayo, componente para el cual se quiere medir la velocidad de desgaste, mientras que el otro es denominado el contracuerpo o contracara. En este estudio, los recubrimientos son el material, en forma de disco, cuya tasa de desgaste se pretende evaluar. La carga se aplica directamente sobre la bola y el disco. La fuerza de fricción es medida mediante una célula de carga, cuya señal es convertida mediante un convertidor analógico /digital y almacenada en un fichero de ordenador.

Es importante mencionar, que aunque los fenómenos de tribocorrosión normalmente se asocian a procesos de degradación severa de los materiales, también son de gran utilidad en algunas aplicaciones, como por ejemplo, en los procesos de pulido mecánico – químico, donde la eliminación de material resultante de las interacciones químicas y mecánicas permite obtener superficies con una rugosidad superficial determinada [61].

2.5.2. Estudios sobre tribocorrosion en aleaciones de Titanio

El área de tribocorrosión ha sido un tema de intensa investigación, desde hace varios años. Aunque la investigación sobre tribocorrosion comenzó en los años 1980; muchas universidades, organizaciones de investigación y las industrias se comprometieron activamente en la investigación en este ámbito recientemente. El estudio profundo de los mecanismos detrás de tribocorrosión se inició recientemente en distintos ámbitos para aclarar la durabilidad de interacción en las superficies de materiales. Ha habido un enfoque multidisciplinario de los sistemas, por lo que es una zona atractiva de la investigación, con participación de investigadores de diferentes campos.

El estudio de las aleaciones de titanio con aplicaciones biomédicas, supone analizar su resistencia a la corrosión (a través de la identificación de mecanismos) así como a la tribocorrosión. Dentro de los estudios realizados cabe distinguir, entre las investigaciones sobre las consecuencias in-vivo de la disolución metálica y la generación de partículas en el cuerpo humano fruto del fenómeno de tribocorrosión, de los ensayos in-vitro, para dilucidar, entre otras cosas, mecanismos de degradación. Estos ensayos in-vitro se realizan de dos formas distintas. Por una parte, se llevan a cabo ensayos en simuladores donde se estudian algunos parámetros geométricos, mecánicos, uso de diferentes materiales y lubricantes y por otra parte se realizan ensayos en laboratorio, algunos de los estudios reportados se explican a continuación.

Contu et al. [62] ha estudiado la estabilidad de la capa pasiva en las aleaciones de titanio puro, Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, y CoCrMo en suero bovino y también el estudio de velocidad de repasivación tras la disrupción mecánica de la capa pasiva a través de la corrosión tipo fretting, considerando como la principal causa de fracaso del implante. Los autores mostraron la necesidad y la importancia de una mejor comprensión del comportamiento electroquímico de los implantes metálicos después de disrupción

mecánica tanto de la capa pasiva y la estabilidad de la capa protectora de óxido cuando se expone a disoluciones fisiológicas.

Mischler et al. [63-64] estudiaron los posibles fenómenos de degradación (desgaste, corrosión, cambios en la composición de la superficie) como efectos de la fricción entre el hueso y aleación Ti6Al4V, un material ampliamente utilizado en los implantes. Se ha observado que las interfases del hueso-implante están sometidas a la fricción, lo que puede causar corrosión de contacto con la reacción inflamatoria del tejido. Después de una serie de estudios previos, han insistido en la necesidad de estudiar el comportamiento tribológico en la interfaz como un fenómeno de naturaleza compleja.

Rocha et al. [65] han estudiado el comportamiento frente a la tribocorrosión del titanio puro comercial en disoluciones de saliva artificial. Los ensayos se realizaron con un deslizamiento (sliding) de geometría alternativa con amplitudes de movimiento que van desde 200 micras (fretting) hasta 6 mm (desgaste por deslizamiento) y las cargas normales de entre 2 y 10 N. Los autores usaron la técnica de ruido electroquímico, para observar la evolución en la corriente de corrosión y el potencial de circuito abierto del sistema durante los ensayos de desgaste. El pH de la solución de saliva artificial se varió entre 4 y 7. Los resultados mostraron que el comportamiento de los materiales está muy influenciado por el pH de la disolución y la acidificación de la solución favorece la repasivación del material después del desgaste.

A continuación del estudio anterior, Vieira et al. [66] estudio la evolución de la repasivación del titanio puro comercial en disoluciones de saliva artificial mediante la realización de ensayos en diferentes tipos de disoluciones de saliva artificial (saliva artificial (AS), AS+ácido cítrico, AS+inhibidor tipo anódico, catódico u orgánico). Los resultados mostraron que, en algunas disoluciones, el valor del potencial de circuito abierto, después de la repasivación, era más noble que el medido antes de empezar el desgaste. Además, la evolución de la repasivación parecía estar fuertemente afectada por la naturaleza de electrolito. El titanio puro mostro una evolución de repasivación mejor con el tiempo en la disolución de (AS+ácido cítrico) comparada con las demás disoluciones.

Ribeiro et al. [66] investigaron el comportamiento del titanio grado 2 frente a la tribocorrosión en condiciones de deslizamiento con movimiento alternativo en disoluciones de saliva artificial. Para reproducir el entorno oral alrededor del implante dental, algunos aditivos (ácido cítrico, inhibidores anódicos, catódicos u orgánicos) se añadieron a la saliva artificial simple constituido principalmente por NaCl y KCl y un pH



entre 5 y 7. Se encontró que el titanio en la disolución de saliva artificial con ácido cítrico tenía la mayor pérdida de peso. Recientemente, otros grupos de investigación analizan el comportamiento frente a la tribocorrosión de materiales dentales para mejorar el diseño y aumentar el periodo de vida útil de los implantes.



3. Procedimiento experimental

3.1. Disoluciones

Las disoluciones utilizadas en los ensayos electroquímicos consisten en suero bovino con aditivos, que simulan al fluido sinovial humano que esta en contacto con las prótesis de aleaciones de titanio dentro del organismo.

Entre las sales presentes en el suero las que se encuentran en mayor proporción son el NaCl y el KCl y otras minoritarias como el CaCl_2 y el MgCl_2 que no superan los 0.15 g/l. Por otra parte, cabe destacar el elevado número de proteínas presentes: 54-62 % de Albúmina, 9-15% de α -globulinas, 8-13% de β -globulinas y 14-19% de γ -globulinas, porcentajes sobre el peso global de proteínas. En cuanto a los valores mencionados indicar que son valores medios y que por tanto pueden existir ciertas variaciones dependiendo del individuo y de las circunstancias.

En la Tabla 5 se muestra las distintas disoluciones empleadas en la realización de las experiencias, indicándose para cada una de ellas las sustancias que la integran así como la concentración de las mismas.

DISOLUCIÓN	COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (g/l)
<i>Fosfatos (PBS)</i>	NaCl	8
	KCl	0.2
	Na_2HPO_4	1.44
	KH_2PO_4	0.25
<i>Fosfatos con albúmina (PBS+BSA)</i>	NaCl	8
	KCl	0.2
	Na_2HPO_4	1.44
	KH_2PO_4	0.25
	Albúmina	0.5

Tabla 5. Disoluciones y concentraciones empleadas

El pH de cada una de las disoluciones ha sido ajustado al valor de 7.4 (pH correspondiente al del suero humano) y la temperatura a la que se han realizado los ensayos ha sido la ambiente (temperatura variable entre 20-25°C).

3.2. Materiales

Los materiales usados en los ensayos son aleaciones de titanio forjados, aleación de titanio grado 2 fase- α y tres diferentes aleaciones Ti6Al4V (Grado 5) con microestructura fase $\alpha+\beta$. El Ti6Al4V y Ti grado 5 se corresponden con aleaciones muy similares con un contenido ligeramente diferente en los elementos de aleación y el ciclo de refrigeración, mientras que el Ti6Al4V-ELI es el Ti6Al4V pero con intersticios muy bajos. En la tabla 6 se muestra la composición química de los materiales estudiados. Las aleaciones fueron proporcionadas en forma de discos de 30 mm de diámetro y 9 mm de espesor como se muestra en la figura 12

Composición Química (% peso)							
Material	O	N	C	H	Al	Fe	V
Ti6Al4V			0,01		5,67	0,18	4,50
Ti Grade 2	0,08	0,01	0,02	0,003		0,08	
Ti Grade 5			0,01		6,4	0,12	4,1
Ti6Al4V-ELI	0,11	0,010	0,03	0,006	6	0,10	4

Tabla 6. Composición química de las aleaciones del titanio.



Figura 12. Electrodo de trabajo antes del pulido (izquierda), después del pulido (centro), y después del ensayo tribológico (derecha)

3.3. Montaje experimental

El dispositivo experimental básico empleado para llevar a cabo la secuencia de medidas tribo-electroquímicas consiste en un equipo de desgaste tribológico Ball-on-Disk (bola sobre disco) utilizando un tribómetro Pin-on-Disk de la casa Microtest S.A. (modelo MT 60/NI/CORR) que contiene una celda electroquímica horizontal conectada a un potenciostato-analizador de frecuencias de tres electrodos utilizando el potenciostato (SOLARTRON 1286). El tribómetro gira sobre un eje fijo a distintas velocidades de rotación. El montaje experimental se muestra en siguiente figura:



Figura 13. montaje experimental

La celda electroquímica se encuentra formando parte del tribómetro (Figura13). Esto permite llevar a cabo los procesos electroquímicos sobre el mismo material en el que se realiza, a la vez, el ensayo tribológico. Los electrodos del sistema son: electrodo de Trabajo (probetas de aleaciones de titanio), electrodo Auxiliar (electrodo de platino) y un electrodo de Referencia (Ag/AgCl KCl 3M). En la Figura 15 se muestra una representación esquemática del montaje experimental la celda electroquímica.

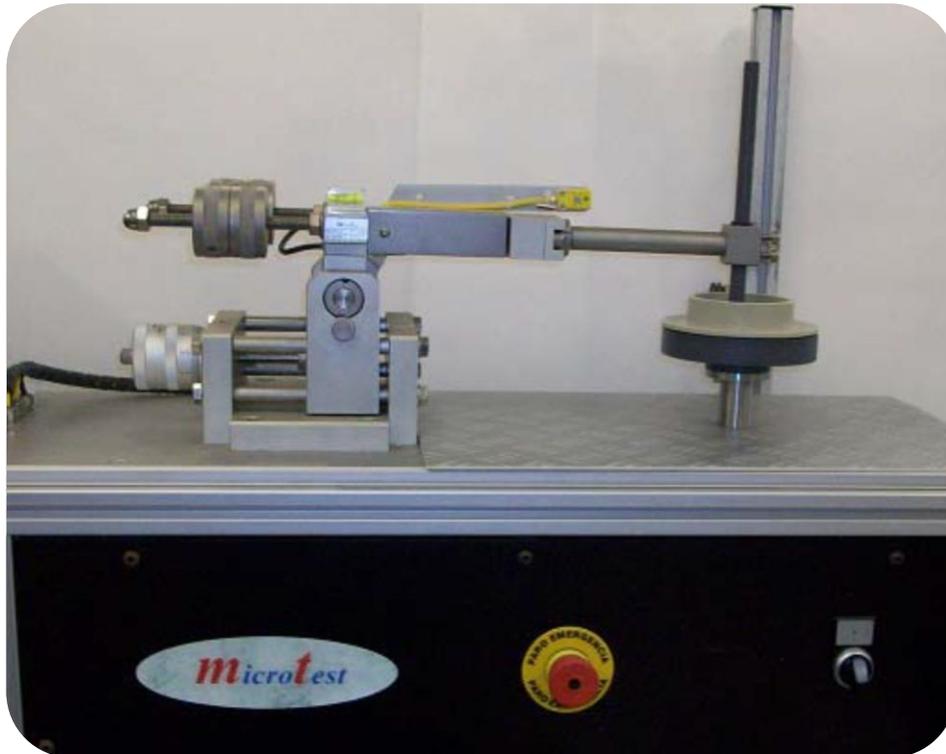


Figura 14. Tribómetro

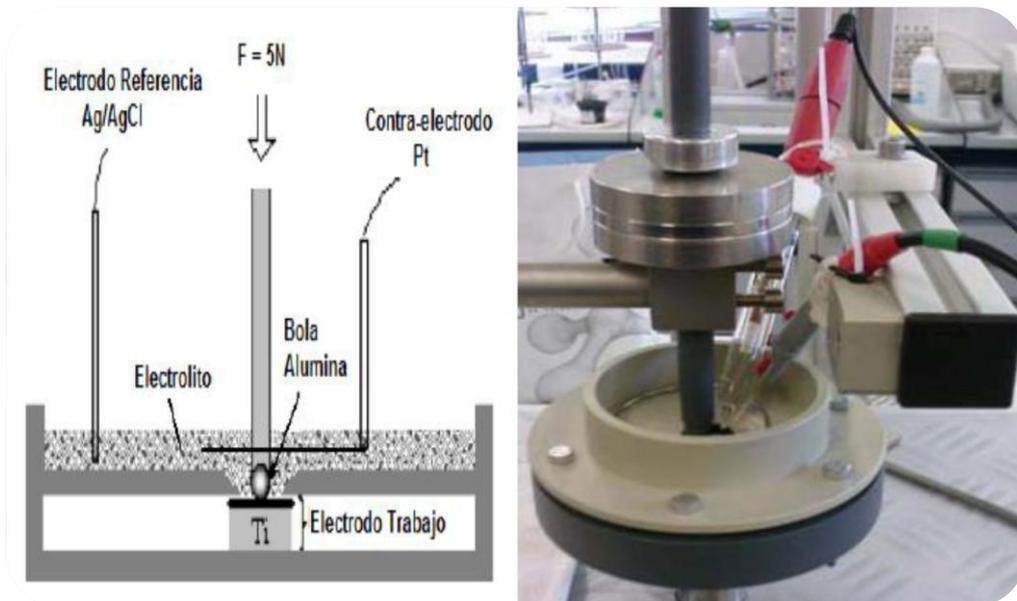


Figura 15. Representación esquemática de la celda electroquímica



3.4. Preparación de muestras

3.4.1. Preparación de la superficie

En primer lugar se procede a la preparación superficial de los electrodos siguiendo la norma ASTM-G5. Según esta norma los electrodos se someten a un esmerilado húmedo con lija de SiC 500 para eliminar los defectos más groseros, como son poros, picaduras, etc, seguido de un desbastado húmedo con lija de SiC 1000 para eliminar las rayas profundas que ha dejado la lija anterior. Seguidamente, y para conseguir un acabado casi perfecto, se lija con papel de SiC 4000, con lo que se consigue una superficie prácticamente pulida (casi espejo). Finalmente, la pieza es sometida a un pulido con pasta de diamante de $1\mu\text{m}$ en un paño de aluminio, dejando la superficie pulida con un acabado tipo espejo. Seguidamente, una vez terminado el pulido, se procederá al lavado de la superficie transversal con alcohol y agua destilada, secándose finalmente con aire.

Estas operaciones de preparación superficial de los electrodos se han realizado en una pulidora-desbastadora de plato giratorio Struers Labopol-21.

3.4.2. Preparación para la microestructura

Para llevar a cabo el análisis microestructural de las aleaciones de titanio, la microestructura de las aleaciones estudiadas se han revelado embutiendo los metales en resinas no-conductivas, puliendo las muestras hasta un acabado tipo espejo y atacarlo químicamente con reactivo Kroll (3 ml HF, 6 ml HNO_3 , 100 ml H_2O). Las muestras fueron sumergidas en el reactivo durante 5 segundos, y se limpia y enjuaga con agua destilada y se sumerge en etanol y finalmente se seca con aire comprimido. Después del ataque químico, todas las muestras fueron analizadas por microscopia óptica.

3.5. Medidas de microdureza

Las medidas de microdureza fueron realizadas sobre las muestras con un verificador de microdureza Vickers Struers Duramin usando una carga de 890,7 mN de acuerdo con la norma ASTM E-384-99 [67]. Tres mediciones se realizaron para obtener un valor medio y una desviación estándar de la microdureza estadísticamente aceptable. El método de microindentación ha sido llevado a cabo en puntos específicos de la muestra para que los valores obtenidos sean comparables entre las diferentes muestras. Además, el procedimiento microindentación ha llevado a cabo en varios lugares del material, dentro y fuera de la huella de deslizamiento.

3.6. Medidas electroquímicas

3.6.1. Ensayos Potenciostáticos

La medida del potencial a circuito abierto es una de las técnicas electroquímicas más básicas. Consiste en monitorizar la diferencia de potencial que se establece entre el electrodo de trabajo (material que esta siendo investigado) y un electrodo de referencia en un medio acuoso, conectados mediante un voltímetro. La medida del potencial a circuito abierto permite obtener información acerca de la tendencia termodinámica del sistema. [68]

El primer método electroquímico empleado para la evaluación de la resistencia a la corrosión de las aleaciones biomédicas consiste en la medida del potencial a circuito abierto (OCP) durante 60 minutos de inmersión. La medida directa del OCP permite caracterizar el comportamiento en equilibrio del material en las distintas disoluciones que simulan el fluido humano.

3.6.2. Ensayos Potenciodinámicos

El aparato de ensayos consiste en un tribómetro con una celda electroquímica integrada que es una celda de configuración de tres electrodos, con un hilo de platino actuando como contra-electrodo y Ag/AgCl (3M KCl) como electrodo de referencia (205mV vs SHE). Todos los potenciales expresados en este trabajo están referenciados respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl (3M KCl).



Se han realizado Curvas de Polarización Potenciodinámicas para observar la resistencia a la corrosión de las aleaciones mediante el registro de corrientes anódicas y catódicas, estos experimentos fueron llevados a cabo mediante el uso de un potenciostato Solartron 1286. Antes de cada experimento, medidas de Potencial de Circuito Abierto (OCP) fueron registradas durante 40 minutos. La tasa de medición potenciodinámica se ha realizado con una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} , a partir de -1200 mV moviendo hacia la dirección anódica hasta 3000 mV . Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones aireadas. De las curvas de potenciodinámicas se calcularon varios parámetros electroquímicos: el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) que son extraídos de la pendiente de Tafel y la densidad de corriente pasiva (i_p).

De acuerdo con la terminología expuesta en la norma ASTM G15 (Standard Terminology to Corrosion and Corrosion Testing), se indican las siguientes definiciones de interés en relación a este apartado:

- Potencial de Corrosión (E_{corr}) y Densidad de corriente de Corrosión (i_{corr}): El potencial de corrosión es el potencial de equilibrio de un metal o aleación en un electrolito respecto de un electrodo de referencia. La densidad de corriente (intensidad/superficie) que circula a través de una pila electroquímica al potencial de corrosión es la densidad de corriente de corrosión. Los parámetros E_{corr} y i_{corr} han sido obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas aplicando el método de intersección, también llamado Método de las Pendientes de Tafel.
- Densidad de corriente de pasivación (i_p): Valor de la intensidad de corriente por unidad de superficie que permanece estable para un intervalo de potenciales (conocido como zona de pasivación), y que se alcanza tras una caída significativa de la respuesta en intensidad debido a la formación de una capa pasiva.

En la Figura 16 se presenta un gráfico en el que se ha dibujado una curva de polarización con todos los parámetros que de ella se pueden obtener (E_{corr} , i_{corr} y i_p).

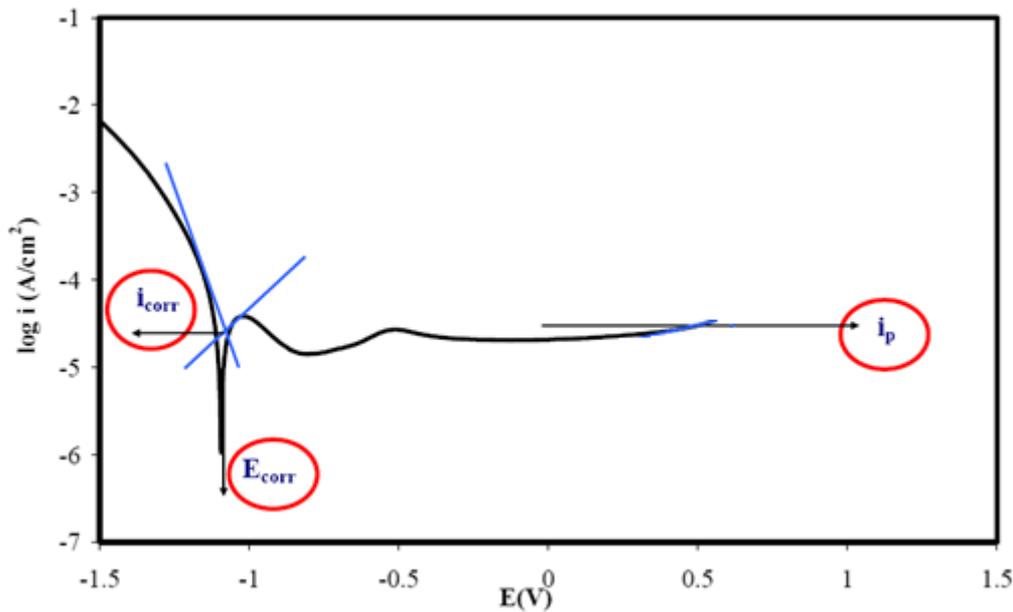


Figura 16. Parámetros obtenidos a partir de una curva potenciodinámica.

3.7. Ensayos de tribocorrosion

3.7.1. Ensayos continuos

Los ensayos de tribocorrosion continuos se realizaron en un tribómetro tipo bola-sobre-disco. Las aleaciones de titanio se han utilizado como las probetas y las superficies se han pulido hasta un valor de rugosidad (Ra) de $0.2 \mu\text{m}$. La contraparte es una bola de alúmina, Al_2O_3 , de 6 mm de diámetro (SWIP Bruegg AG) con una rugosidad de la superficie máxima de $0,02 \mu\text{m Ra}$ (según el fabricante).

Después de montar la muestra y la contraparte en el tribómetro, la disolución seleccionada se vertió en la celda electroquímica. La muestra se gira con la velocidad de rotación de 60 rpm y el diámetro de la huella de desgaste es de 6 mm lo que significa que la velocidad de deslizamiento es de 20 mm/s. Una carga normal de 5 N se aplicó sobre la contraparte y que correspondió a una presión máxima de Hertz de 950 MPa. Durante los experimentos, las fuerzas de fricción, así como la electroquímica parámetros, como la densidad de corriente y el potencial, se controlará mediante un ordenador y un software Labview.

Todos los ensayos fueron repetidos al menos dos veces para comprobar la reproducibilidad de los mismos. El procedimiento de ensayo usado es el siguiente:

- Potencial de circuito abierto (OCP) durante 20min.
- Polarización catódica a $-1.2\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 5 minutos.
- Polarización a $0.5\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 60 minutos.
- Desgaste de la muestra durante 60 minutos a un potencial de $0.5\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.
- Detención del desgaste mecánico y polarización de la muestra a $0.5\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 20 minutos.

3.7.2. Ensayos intermitentes

Los ensayos intermitentes se realizaron con la aleación Ti6Al4V ELI bajo las mismas condiciones detalladas en los ensayos continuos (presión máxima de contacto y velocidad de deslizamiento). El acondicionamiento previo de la muestra consistió en la medición de la OCP durante 20 minutos y una polarización catódica a $-1,2\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 5 minutos. Después de la polarización anódica en $0,5\text{V}$ durante 60 minutos, deslizamiento intermitente se aplicó con los ciclos de tiempo diferentes:

- 1 minuto movimiento - 1 minuto de parada
- 1 minuto movimiento - 5 minutos parada
- 5 minutos movimiento - 5 minutos de parada

Con fines de comparar el comportamiento del material frente a la tribocorrosión, también se han realizado ensayos continuos durante 10 minutos y 30 minutos.

3.8. Microscopía

El desgaste fue cuantificado mediante microscopía confocal (Olympus LEXT OLS3000) y fue usado también para caracterizar la topografía de la superficie dentro y fuera de la zona de desgaste. Para realizar esta parte, tres perfiles distintos fueron medidos en la zona de desgaste para cada muestra. El volumen desgastado de la



muestra fue entonces calculado como la longitud de la huella de desgaste por el promedio de las áreas de los perfiles. Finalmente se realizan análisis de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM), sobre las muestras para observar las huellas de desgaste de los discos metálicos y las bolas de alúmina.



4. Resultados

4.1. Caracterización microestructural

La microestructura de las aleaciones utilizadas en los ensayos son mostradas en la figuras 17,18,19 y 20 después de tratarlas con agentes químicos, como se observa en la siguiente figura el Ti Grado 2 presenta una microestructura pura de fase α con tamaño de grano mas alto que las otras aleaciones utilizadas y la ausencia de fase β . Es posible observar los bordes de grano y la distribución homogénea de tamaños de grano, mientras que las zonas claras y oscuras están relacionadas con distintas orientaciones de los planos cristalográficos de grano [69].

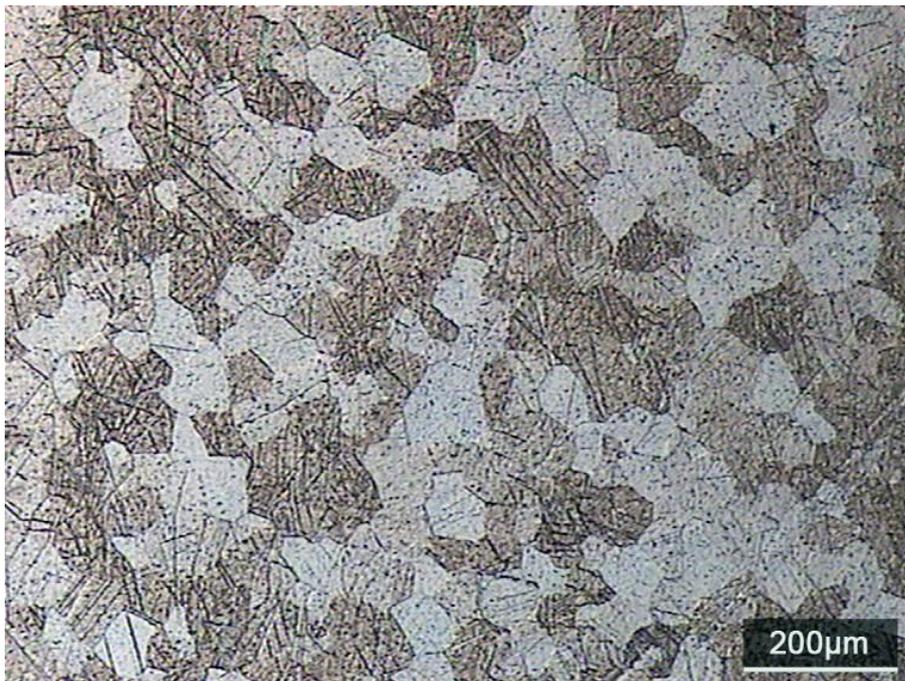


Figura 17. Microestructura del Ti Grado 2

Las aleaciones de Ti6Al4V tienen tamaño de grano reducido comparando con las aleaciones de Ti Grado 2, las zonas claras y oscuras se refieren a la fase α y fase β , respectivamente. Estos resultados muestran claramente metalográficas que la adición de los elementos de aleación de titanio conduce a una mejora de los tamaños de

grano, lo que confiere una mejor resistencia mecánica al material [5]. El formato de granos de la aleación Ti6Al4V muestra una forma alargada que es una típica para materiales forjados. Los granos fueron sometidos a pura deformación de corte, y se alarga a lo largo de la dirección de deformación. La aleación Ti6Al4V fue procesada a una temperatura por debajo de la temperatura de transición de la aleación β formando un tipo $\alpha + \beta$, como se muestra en la figura siguiente.

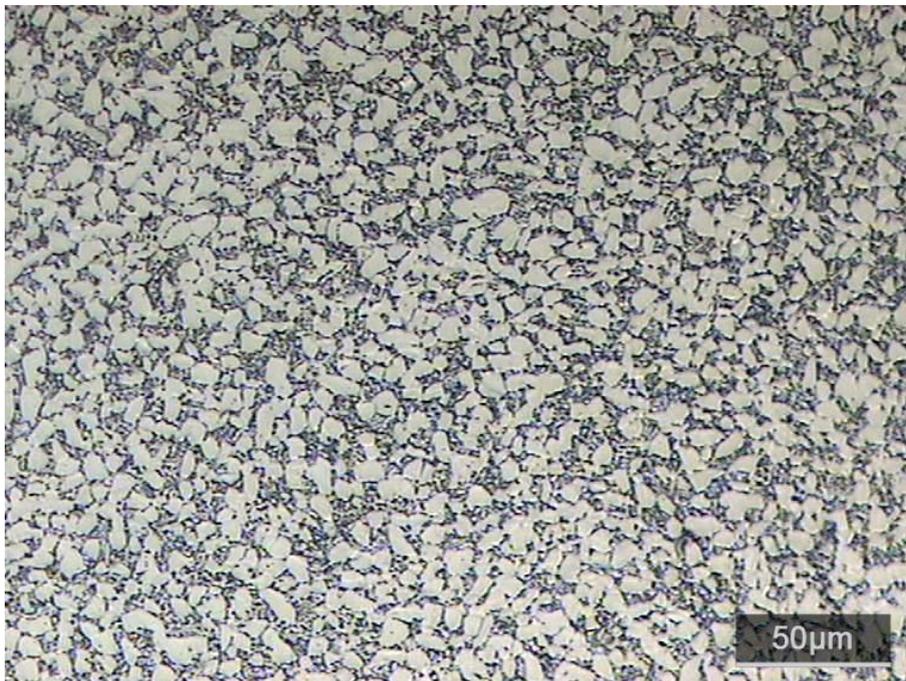


Figura 18. Microestructura del Ti6Al4V

Además, la aleación Ti6Al4V muestra una característica microestructura de enfriamiento rápido que significa que la fase α con la fase β mezclados. El Ti grado 5 aleación es una aleación cuya microestructura muestra un tratamiento térmico bastante lento, el enfriamiento ha sido más lento que en el caso Ti6Al4V y la cantidad de α -fase se ha incrementado, Figura 19.

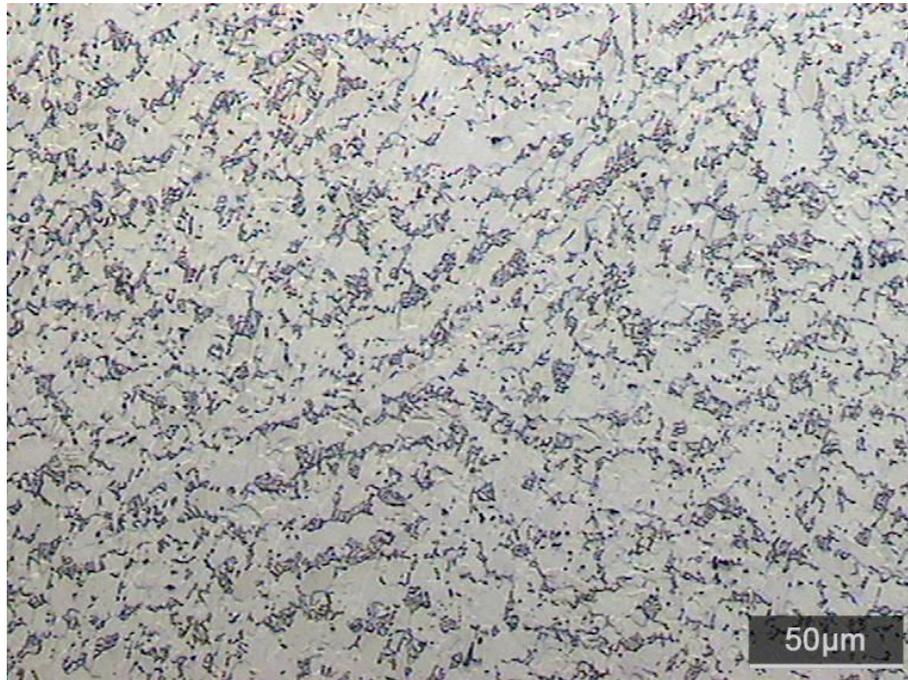


Figura 19. Microestructura del Ti Grado 5

Por último, la microestructura del Ti6Al4V ELI-corresponde a un enfriamiento lento, lo que provoca la fase β que se mantenga durante el enfriamiento, Figura 20.

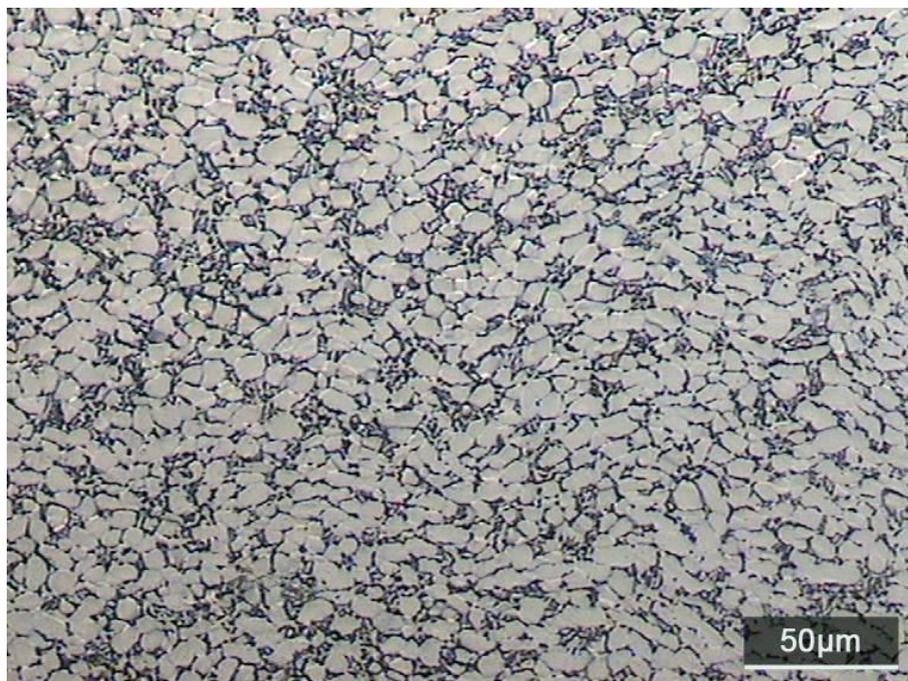


Figura 20. Microestructura del Ti6Al4V-ELI

La tabla 7 muestra los valores de microdureza calculados después de la finalización de los experimentos en diferentes soluciones. El cálculo de micro-dureza se determinó tanto dentro como fuera de la huella desgaste. La dureza dentro de la huella desgaste fue mayor que en el exterior debido a frotamiento provocando el endurecimiento de la aleación. No hay una gran diferencia entre la dureza de las aleaciones en ambas soluciones, pero Ti grado 2 tiene menor valor al contrario de Ti grado 5 cuenta con la mayor dureza.

<i>Valor medio</i>				
<i>Material</i>	<i>PBS fuera huella</i>	<i>PBS-BSA fuera huella</i>	<i>PBS dentro huella</i>	<i>PBS-BSA dentro huella</i>
<i>Ti6Al4V</i>	318	310	408	421
<i>Ti Grade 2</i>	171	160	257	283
<i>Ti Grade 5</i>	354	331	393	398
<i>Ti6Al4V ELI</i>	331	326	367	479

Tabla 7. micro-dureza de la superficie en HV500 para las aleaciones de titanio en diferentes soluciones dentro y fuera de la huella desgaste

4.2. Comportamiento electroquímico

Una vez caracterizada la morfología, composición y dureza de las diferentes aleaciones de titanio, es necesario evaluar la resistencia frente a la corrosión de los mismos, ya que, estas aleaciones han sido diseñadas para operar en un ambiente agresivo como es el cuerpo humano. En el presente apartado se hace un estudio de la cinética de corrosión, mediante curvas de polarización potenciodinámicas y del mecanismo de corrosión y la estabilidad de las aleaciones con el tiempo de inmersión en el medio agresivo.

4.2.1. Potencial a circuito abierto, OCP

La Figura 21 muestra la evolución del potencial de equilibrio con el tiempo para todas las aleaciones estudiadas, tanto en PBS y soluciones de PBS-BSA. El OCP aumenta rápidamente a partir de valores muy negativos, hasta un nivel de estado estacionario después de 10 minutos de inmersión.



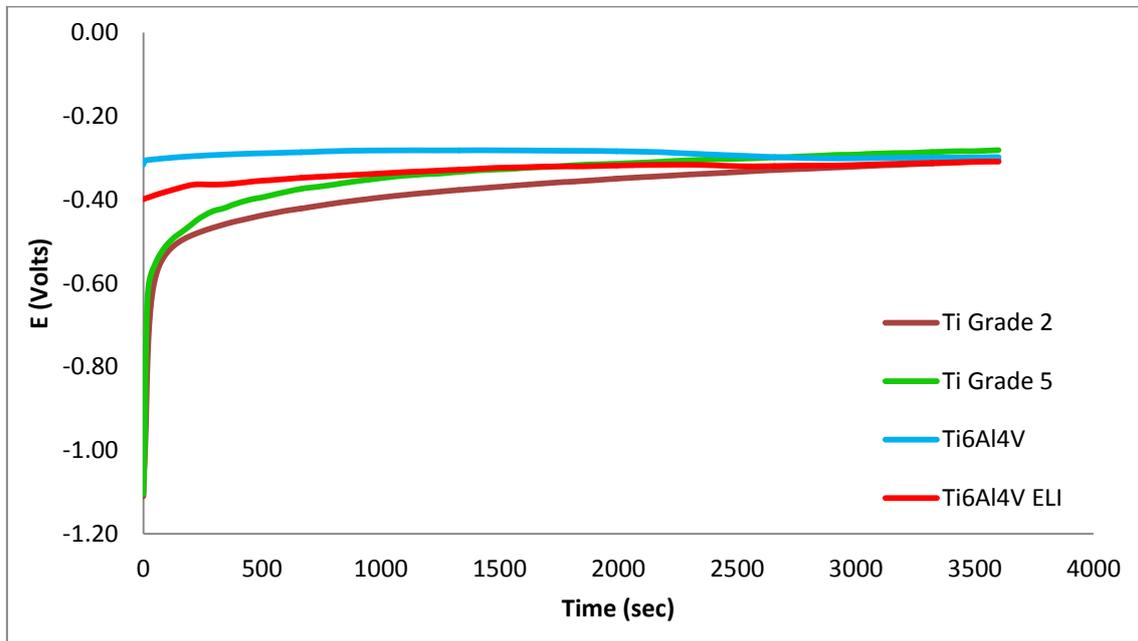


Figura 21. Medidas de potencial a circuito abierto de las aleaciones estudiadas en la disolución PBS

La evolución del potencial de equilibrio disminuye en la presencia de BSA a valores de alrededor de OCP -300 mV a alrededor de -350 mV como se observa en la figura 22. Los valores promedio de la OCP se dan en la tabla 8 y los valores muy similares se obtuvieron en todas las aleaciones.

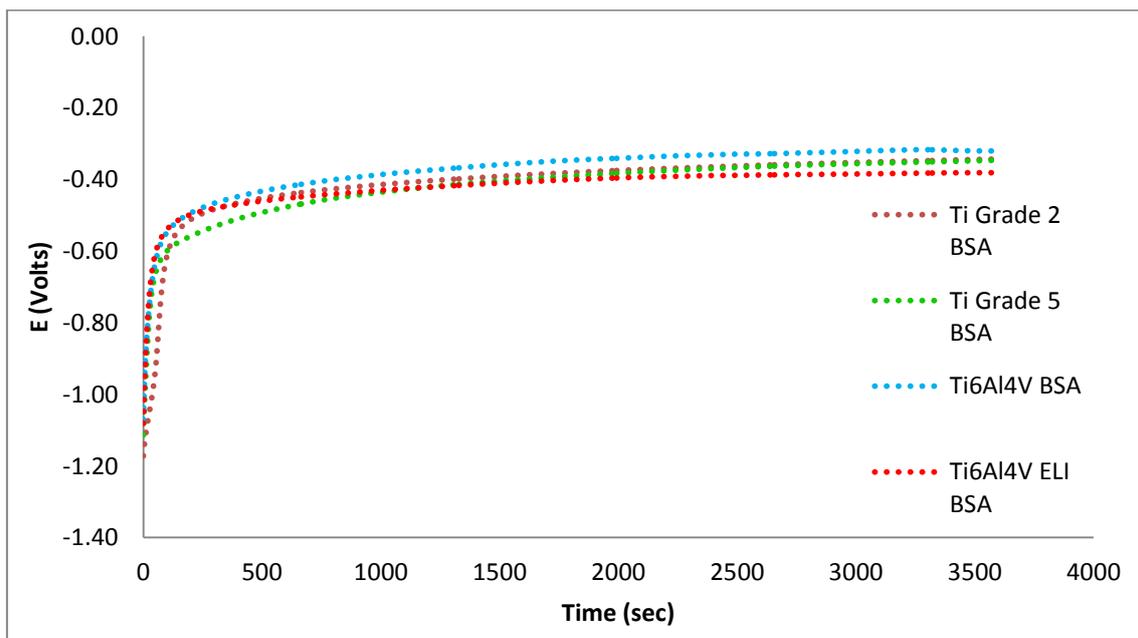


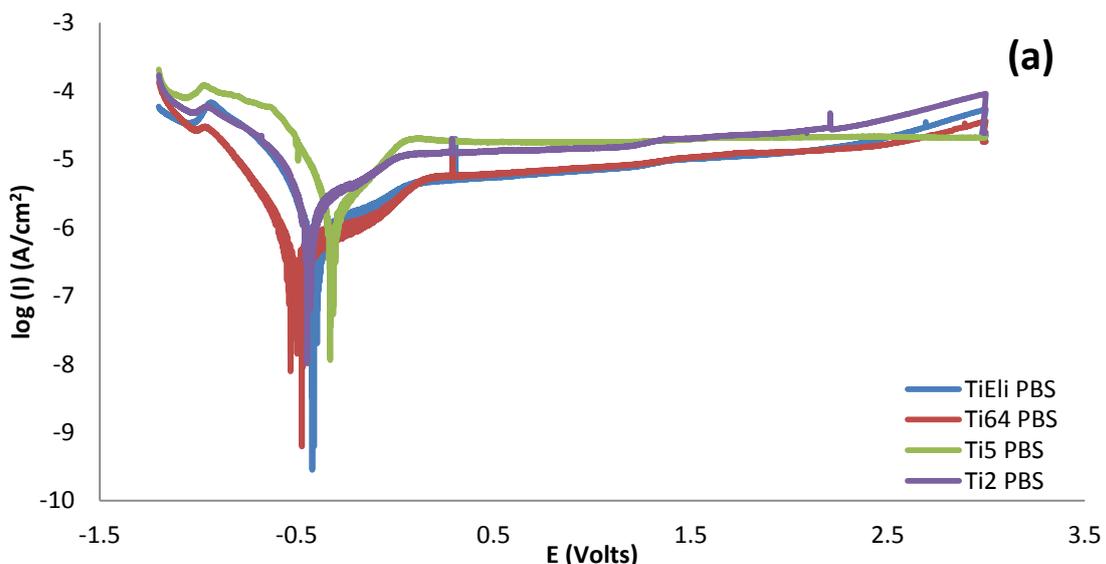
Figura 22. Medidas de potencial a circuito abierto de las aleaciones estudiadas en la disolución PBS-BSA

Disolución	Material	OCP (mV)
PBS	Ti6Al4V	-297
	Ti Grado 2	-305
	Ti Grado 5	-281
	Ti6Al4V-ELI	-308
PBS+BSA	Ti6Al4V	-319
	Ti Grado 2	-342
	Ti Grado 5	-345
	Ti6Al4V-ELI	-380

Tabla 8. Valores OCP

4.2.2. Curvas potenciodinámicas

La Figura 23 muestra las curvas potenciodinámicas de las aleaciones de titanio medidos bajo disoluciones sin rotaciones en las disoluciones PBS y PBS-BSA. Las curvas de polarización en ambas disoluciones muestran tres ámbitos posibles. El primero es el dominio catódico, que incluye todos los potenciales por debajo del potencial de corrosión E_{corr} en el que se da la densidad de corriente por la reducción de agua y el oxígeno disuelto. El segundo dominio corresponde a la (rango potencial) alrededor del E_{corr} (-400 mV). Este dominio se caracteriza por la transición de catódica a corriente anódica en el potencial de corrosión. El tercer dominio corresponde a la meseta por encima de -300 mV pasiva. En este dominio se forman unas capas pasivas y productos metálicos de disolución a través de la capa de óxido pasivo.



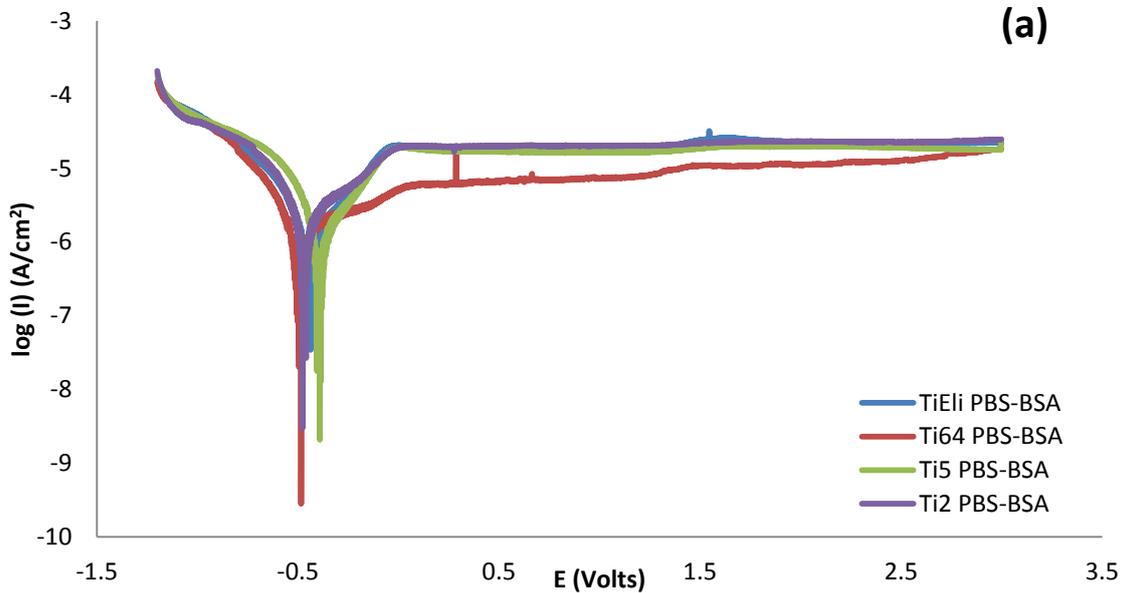


Figura 23. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones de titanio en la disolución (a) PBS. (b) PBS-BSA.

De las curvas potenciodinámicas varios parámetros electroquímicos se extrajeron y se muestran en la Tabla 9. El menor i_{corr} se muestra por el Ti6Al4V y Ti6Al4V-ELI en ambas soluciones mientras Ti grado 2 muestra el mayor i_{corr} . La disolución PBS-BSA cambia poco los valores de E_{corr} hacia valores más bajos, mientras que aumenta o disminuye la i_{corr} en función de la aleación. La disolución PBS-BSA aumenta la velocidad de corrosión del Ti6Al4V y Ti6Al4V-ELI, mientras que disminuye i_{corr} en el caso de Ti grado 2 y Ti grado 5.

Disolución	Material	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
PBS	Ti Grade 2	-447	1.81
	Ti6Al4V	-497	0.18
	Ti Grade 5	-329	1.30
	Ti6Al4V-ELI	-411	0.51
PBS+BSA	Ti Grade 2	-478	1.41
	Ti6Al4V	-495	0.75
	Ti Grade 5	-386	0.94
	Ti6Al4V-ELI	-436	0.75

Tabla 9. Valores característicos de las curvas potenciodinámicas

La velocidad de disolución pasiva se puede cuantificar a través de la i_p a diferentes potenciales considerados. La Figura 24 muestra los valores i_p como una función del potencial aplicado y es posible observar que los aumentos de i_p con el potencial.

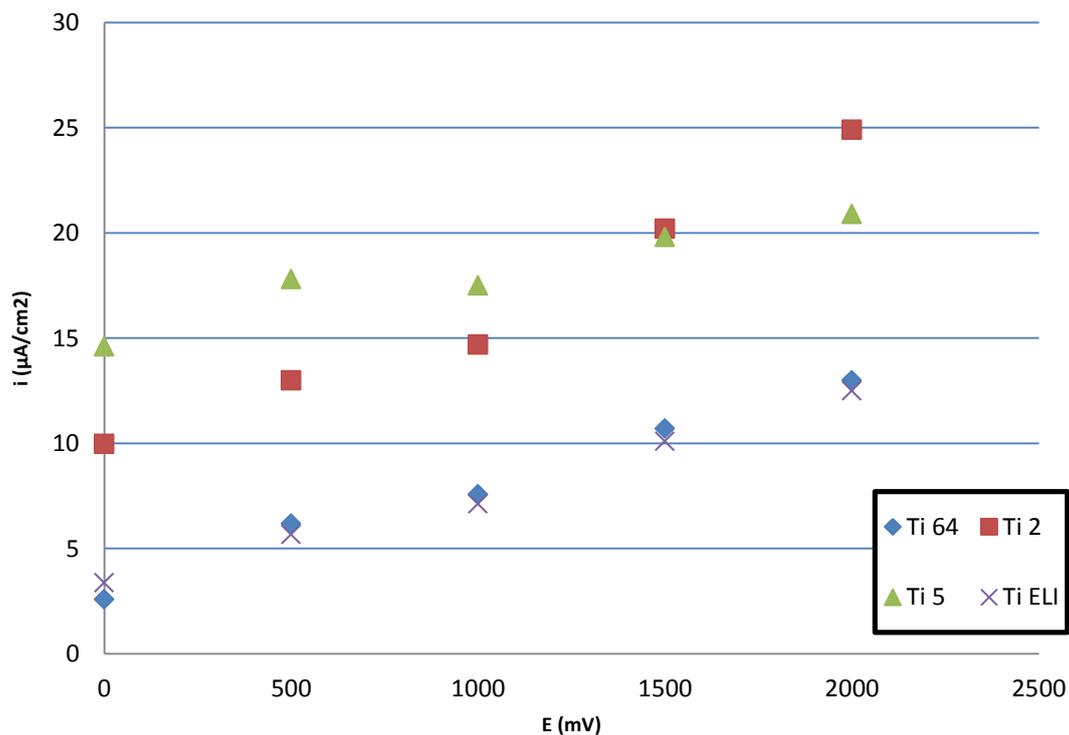


Figura 24. Tercer dominio de la curva potenciodinámica “dominio pasivo” de las aleaciones de titanio en disolución PBS

La influencia potencial es menos perceptible en presencia de BSA. La presencia de BSA también aumenta la i_p en todas las aleaciones, Figura 25, cuando se compara con la i_p en la solución de PBS, la Figura 24.

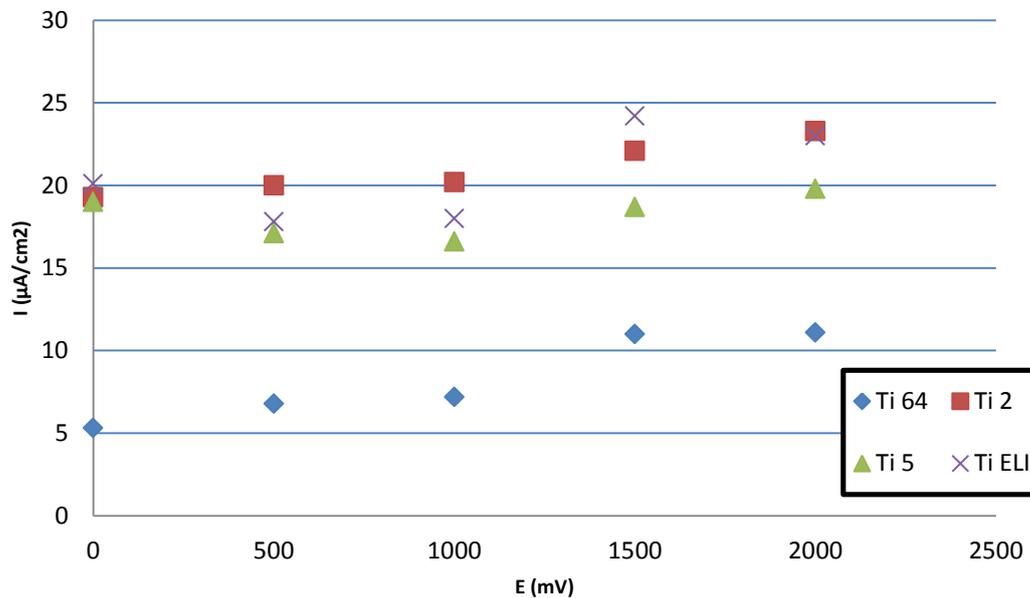


Figura 25. Tercer dominio de la curva potenciodinámica “dominio pasivo” de las aleaciones de titanio en disolución PBS-BSA

Los resultados obtenidos del comportamiento de la capa pasiva de la aleación se puede relacionar con estudios anteriores, Milosev et al. [72] mostró que la composición y el grosor de la capa formada por la oxidación electroquímica en la disolución fisiológica dependen del potencial de oxidación. El óxido predominante es el TiO_2 . En la interfaz interior del metal/óxido, contiene una pequeña cantidad de subóxidos como TiO y Ti_2O_3 . Su contenido disminuyó con el aumento del potencial a medida que su intensidad se debilitado gradualmente por la creciente capa de TiO_2 . En la interfaz exterior del óxido/solución de la capa de TiO_2 se enriqueció con Al_2O_3 . Dependiendo del potencial, Al contribuido a la capa pasiva 8,4 a 4,0% en el espesor de la capa pasiva se calculó a partir de datos XPS y aumentó de 3 a 9 nm con el aumento del potencial de oxidación.

4.3. Comportamiento frente a la tribocorrosión

Como hemos visto en los apartados anteriores, las aleaciones presentan un comportamiento frente a la corrosión caracterizada por una baja cinética de oxidación y una alta estabilidad química. Pese a estas propiedades, cuando estos materiales sean sometidos al efecto del deslizamiento bajo carga mecánica puede ocurrir la eliminación o rotura parcial de la película pasiva formada en la superficie acelerando el proceso de corrosión del metal [70-71]. A priori, los elevados valores de dureza que presentan los materiales deberían suponer una mejora significativa del comportamiento frente a procesos combinados de corrosión-desgaste. Sin embargo, en la mayoría de los casos no es posible predecir el comportamiento frente a la tribocorrosión de un material a partir de sus propiedades mecánicas y comportamiento frente a la corrosión en condiciones estáticas.

El uso combinado de técnicas electroquímicas durante los ensayos de corrosión-desgaste permite estudiar como afecta el desgaste a la respuesta electroquímica del sistema, ya sean fenómenos de despasivación-repasivación, formación de picaduras, transpasivación, etc., también, y no menos importante, es la posibilidad de estudiar como afectan las condiciones electroquímicas (ensayos bajo control potencioestático) en las propiedades tribológicas del sistema (coeficiente de fricción, volumen total desgastado, etc.).

En este sentido, se emplean dos técnicas de ensayos que son ensayos continuos y ensayos intermitentes tomando los resultados electroquímicos durante los ensayos de tribocorrosión para estudiar los procesos de corrosión-desgaste que sufren las diferentes aleaciones en el medio fisiológico simulado.

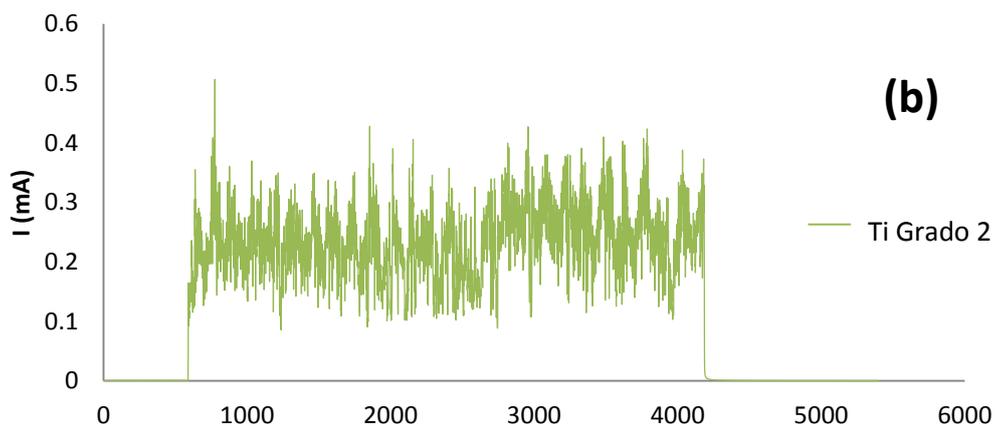
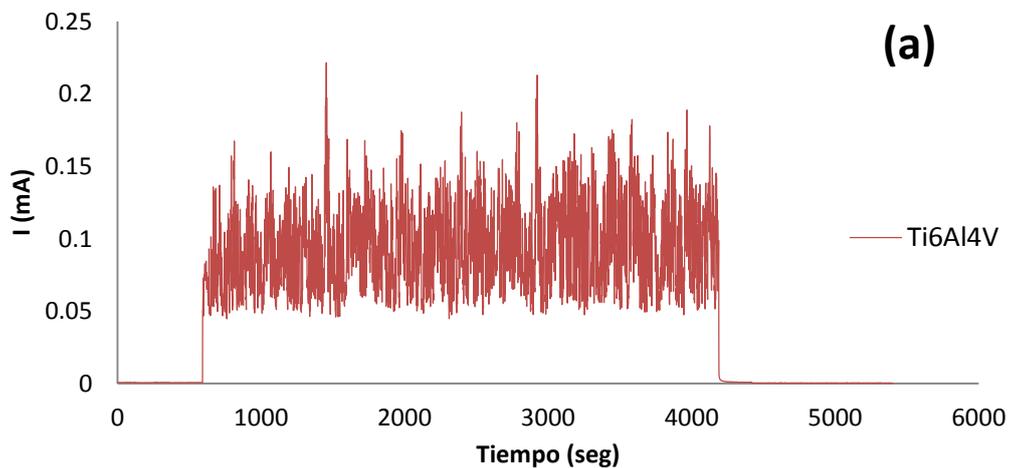
4.3.1. Ensayos continuos

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al aplicar un potencial constante durante los ensayos de tribocorrosión. Se aplicó un potencial de 500 mVAg/AgCl con el objetivo de estudiar la evolución de la corriente durante el desgaste en condiciones de pasivación.

La Figura 26 muestra la evolución de la corriente aplicada a un potencial pasivo de 500 mVAg/AgCl durante el deslizamiento de las aleaciones de titanio contra una bola de alúmina en disoluciones de PBS y PBS-BSA.



Antes de deslizar toda la superficie se pasiva y la corriente anódica es baja (por debajo de $1 \mu\text{A}$), no hay diferencias significativas entre los valores registrados en diferentes disoluciones ni en las diferentes aleaciones. En el inicio del deslizamiento la corriente exhibió un incremento brusco y el valor de estado estacionario se alcanza después de pocos segundos. El aumento de la corriente en el inicio del deslizamiento se atribuye a la eliminación mecánica de la capa pasiva. La superficie metálica expuesta se somete a la corrosión hasta que la película pasiva se regenera. Esta secuencia cíclica de despasivación/repasivación da resultado a una corrosión acelerada (corrosión acelerada por desgaste) y por lo tanto presenta una corriente anódica más grande en condiciones potencioestáticas.



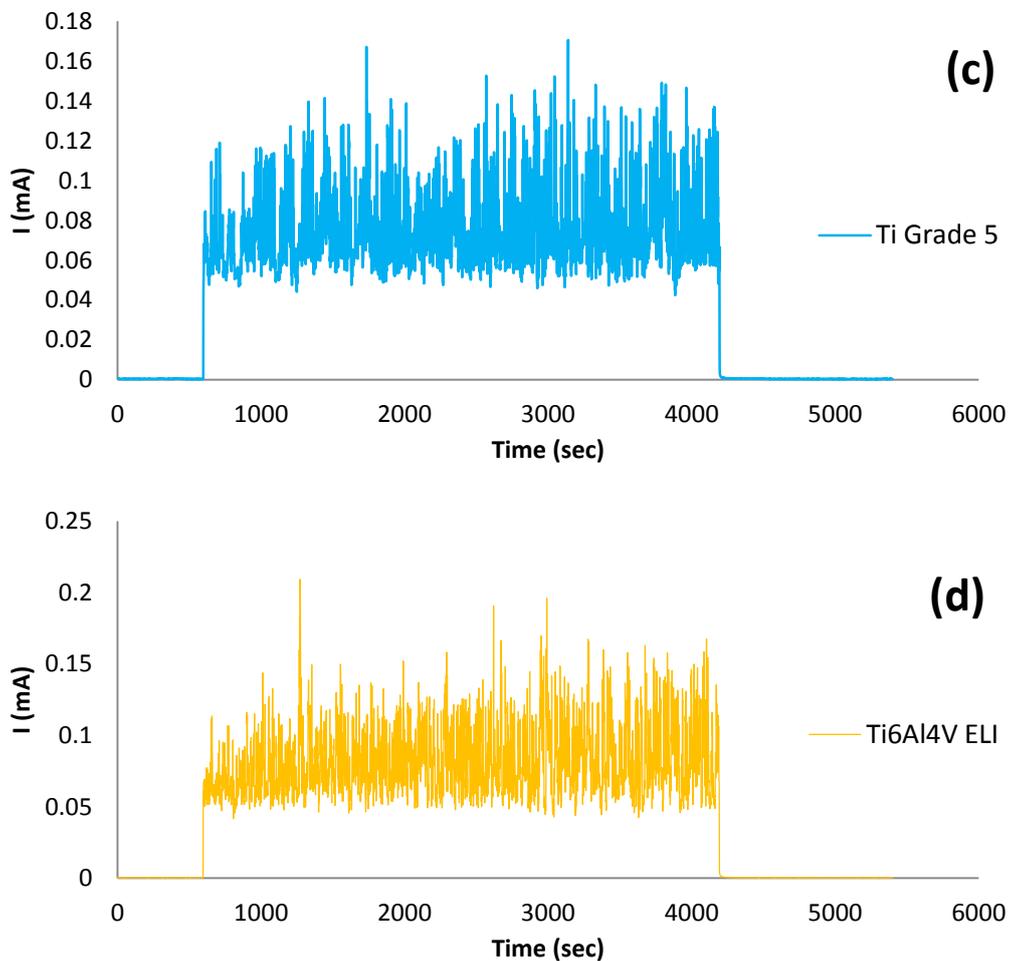
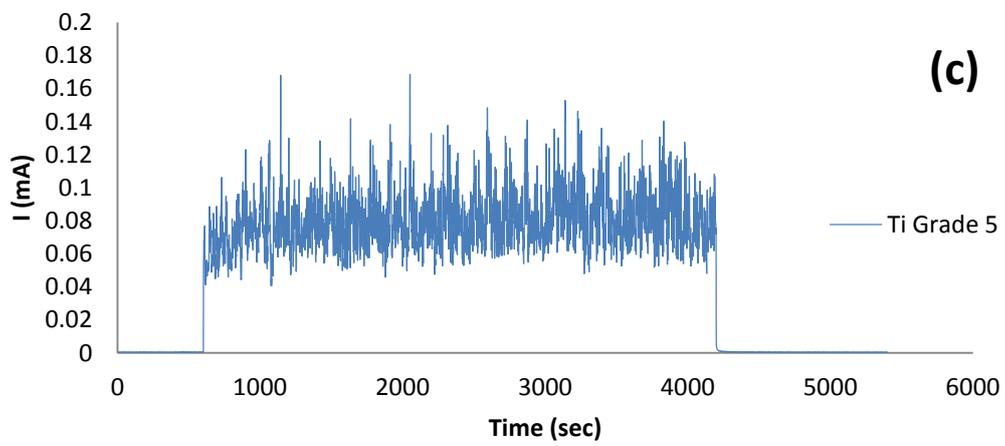
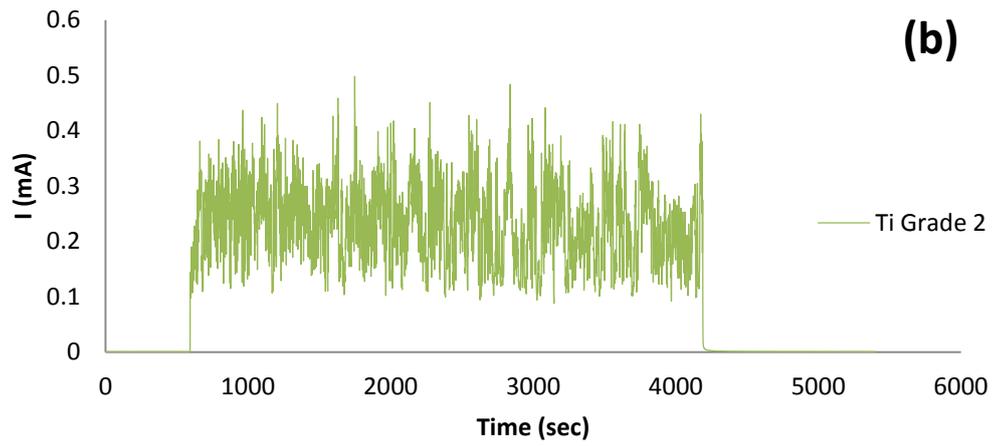
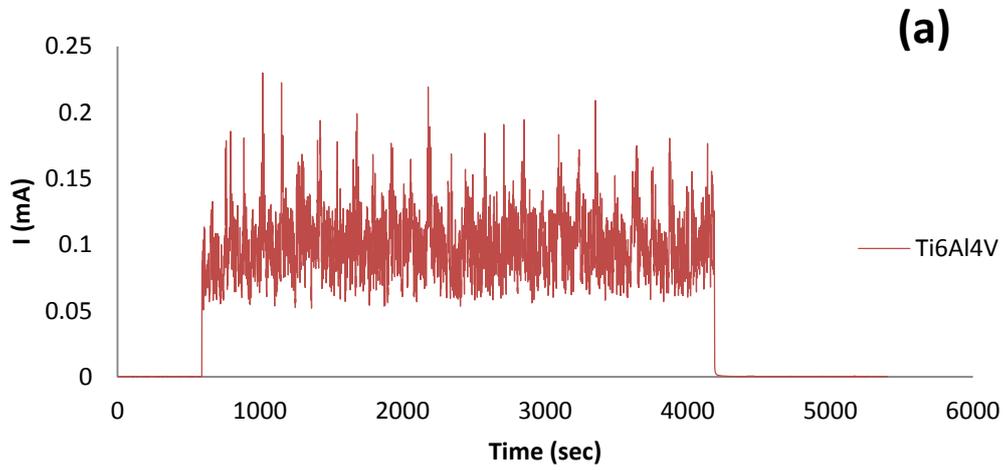


Figura 26. Evolución de la corriente (I) con el tiempo de las aleaciones durante el ensayo de tribocorrosión en la disolución PBS (a) Ti6Al4V (b) Ti Grado 2 (c) Ti Grado 5 (d) Ti6Al4V-ELI

Las oscilaciones de corriente que se pueden observar en las figuras son debidas al fenómeno de la pasivación y repasivación.

Los valores más altos de corriente anódica se obtuvieron en el caso de Ti Grado 2, mientras que las aleaciones Ti6Al4V mostraban valores más bajos de corriente anódica. Diferencias despreciables se observaron en la corriente anódica en la presencia de BSA en todas las aleaciones. En todos los casos, los valores finales pasivos de densidad de corriente son muy similares a los iniciales, confirmando así el mecanismo repasivación después de deslizamiento. Como se puede observar en las siguientes figuras.



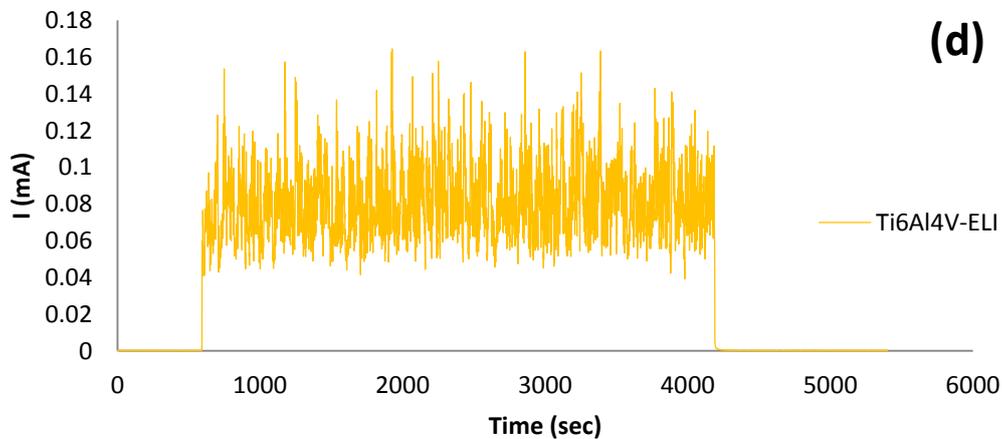


Figura 27. Evolución de la corriente (I) con el tiempo de las aleaciones durante el ensayo de tribocorrosión en la disolución PBS-BSA (a) Ti6Al4V (b) Ti Grado 2 (c) Ti Grado 5 (d) Ti6Al4V-ELI

Cuando se detiene el desgaste, la densidad de corriente disminuye otra vez hasta los valores obtenidos durante la pasivación de las aleaciones, antes de comenzar el desgaste. Los materiales presentan la misma cinética de recuperación en todas las disoluciones.

Para fines de comparación de los valores medios de corriente anódica en el inicio de la prueba (I_{p0}), al final de la prueba (I_{pF}) y durante el deslizamiento ($I_{sliding}$) se han calculado y se muestran en la Tabla 10.

Disolución	Material	$I_{p0}(\mu A)$	$I_{pF}(\mu A)$	$I_{sliding}$ media (μA)
PBS	Ti Grade 2	1.9	1.4	483.1
	Ti6Al4V	1.4	1.0	189.1
	Ti Grade 5	0.9	0.9	152.3
	Ti6Al4V-ELI	0.7	0.7	166.6
PBS+BSA	Ti Grade 2	1.4	2.3	478.5
	Ti6Al4V	0.6	0.8	206.2
	Ti Grade 5	1.1	1.1	162.6
	Ti6Al4V-ELI	0.5	0.5	165.5

Tabla 10. Valores de la corriente media de las aleaciones de titanio en el principio del ensayo de tribocorrosión en el inicio del ensayo (I_{p0}), en el final del ensayo (I_{pF}) y durante el ensayo ($I_{sliding}$).



Con fines comparativos de la tabla anterior se ha mostrado en diagramas como se puede observar en la figura siguiente.

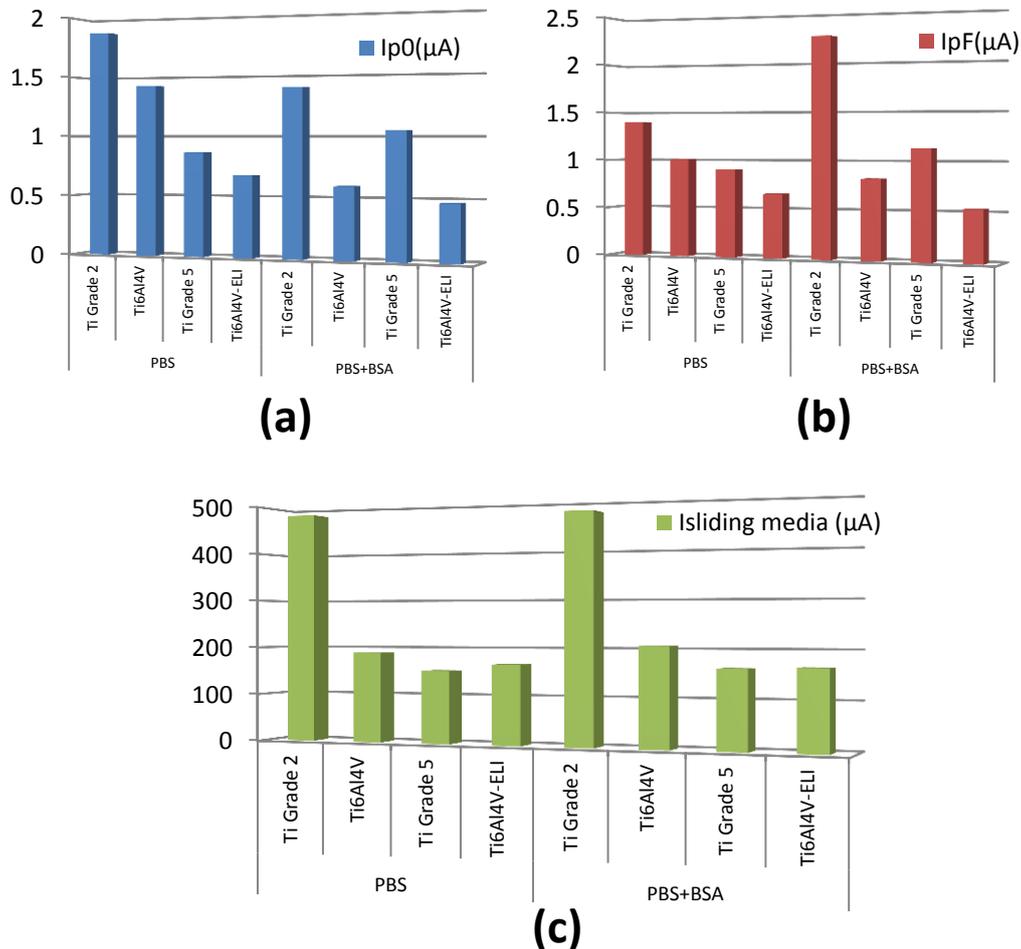


Figura 28. Valores medios de la corriente medida durante el desgaste de las aleaciones de titanio en las diferentes disoluciones (a) corriente del inicio de desgaste (b) corriente del fin de desgaste (c) corriente media del desgaste

Para determinar los mecanismos involucrados en los fenómenos de tribocorrosión es necesario poder separar la pérdida de material debida al efecto mecánico del material eliminado debido a la oxidación electroquímica [72-73.]. En un proceso electroquímico, la cantidad de metal disuelto debido a la oxidación anódica se puede determinar a partir de la corriente registrada e introduciendo su valor en la ley de Faraday:

$$V_{quim} = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (4)$$

Donde Q es la carga electroquímica obtenida de la integración de la corriente medida durante el tiempo que dura el experimento como se muestra en la figura 29, M es el peso atómico del metal, n es la valencia de la reacción de oxidación, F es la constante de Faraday y ρ es la densidad del metal.

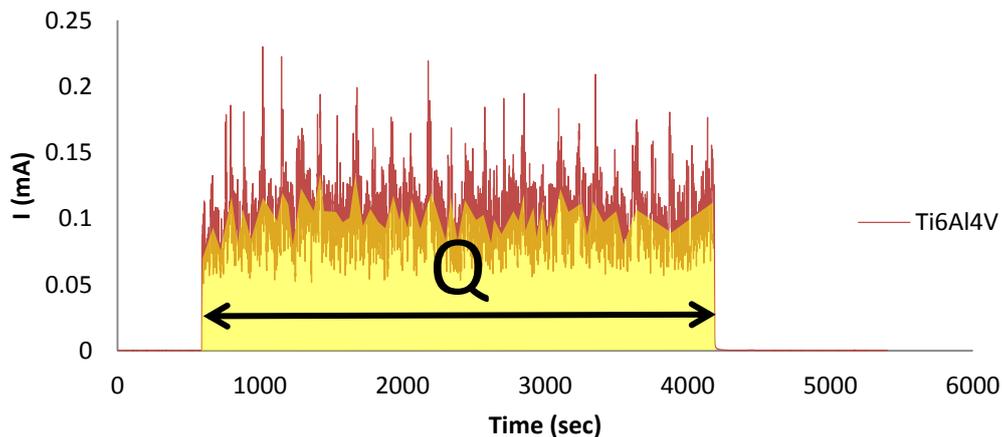


Figura 29. Carga eléctrica obtenida del Ti6Al4V en el ensayo de tribocorrosión en la disolución PBS-BSA

Los valores de parámetros que se han usado para determinar el volumen químico se muestra en la tabla siguiente:

Material	Ti Grade 2	Ti6Al4V	Ti Grade 5	Ti6Al4V ELI
M= Peso Molecular= g/Mol	46.83	46.64	46.83	46.83
n= Estado de oxidación	4	4	4	4
F= Constante de Faraday= C/Mol	96500	96500	96500	96500
ρ = densidad del electrodo de trabajo g/cm ³	4.43	4.43	4.43	4.43
Área = cm ²	2.06	2.06	2.06	2.06

Tabla 11. Parámetros usados para determinar el volumen químico

En la Figura 30 se muestran los valores de volumen químico registrado durante los ensayos de tribocorrosión en cada disolución para las cuatro aleaciones estudiadas.



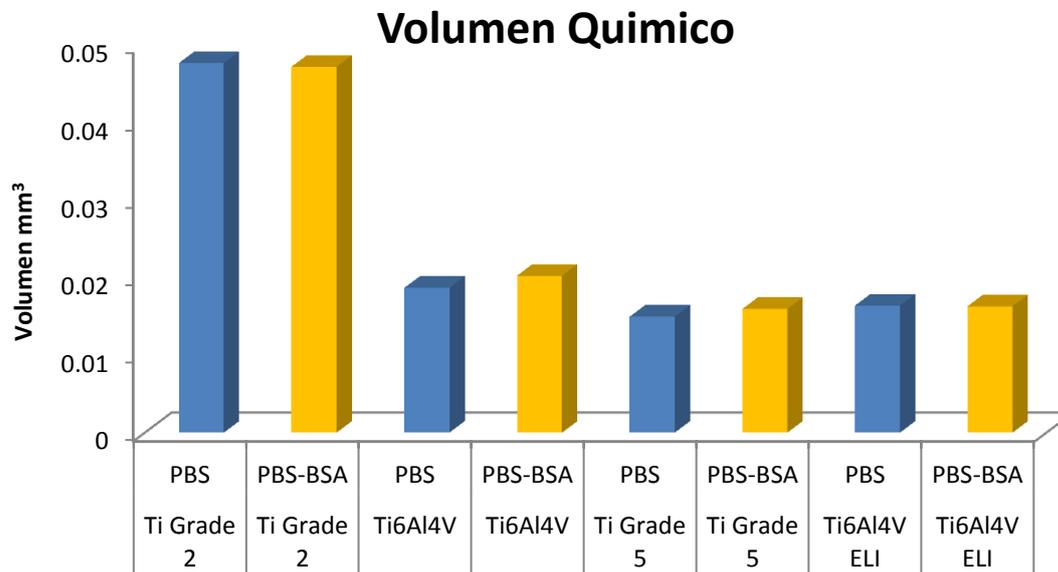


Figura 30. Volumen químico registrado de las aleaciones

La principal ventaja que presenta el registro de la corriente a un potencial aplicado en la región anódica en la cual el material se encuentra en estado pasivo es que se puede aplicar el modelo de Uhlig [74-75], que aun tratándose de una aproximación sencilla para los complejos procesos tribocorrosivos, permite extraer una información cuantitativa muy útil. De acuerdo a este modelo, el volumen total desgastado, V_{tot} , viene determinado por la ecuación:

$$V_{tot} = V_{Quim} + V_{Mec} \quad (5)$$

Donde V_{mec} representa el volumen desgastado por efecto mecánico, y V_{Quim} hace referencia al volumen eliminado debido a la oxidación electroquímica.

El V_{tot} de los diferentes materiales se estimó a partir de las topografías de los surcos de desgaste obtenidas mediante microscopia confocal, figura 31. Se observa claramente que el surco de desgaste presenta unas dimensiones, tanto de anchura como de profundidad

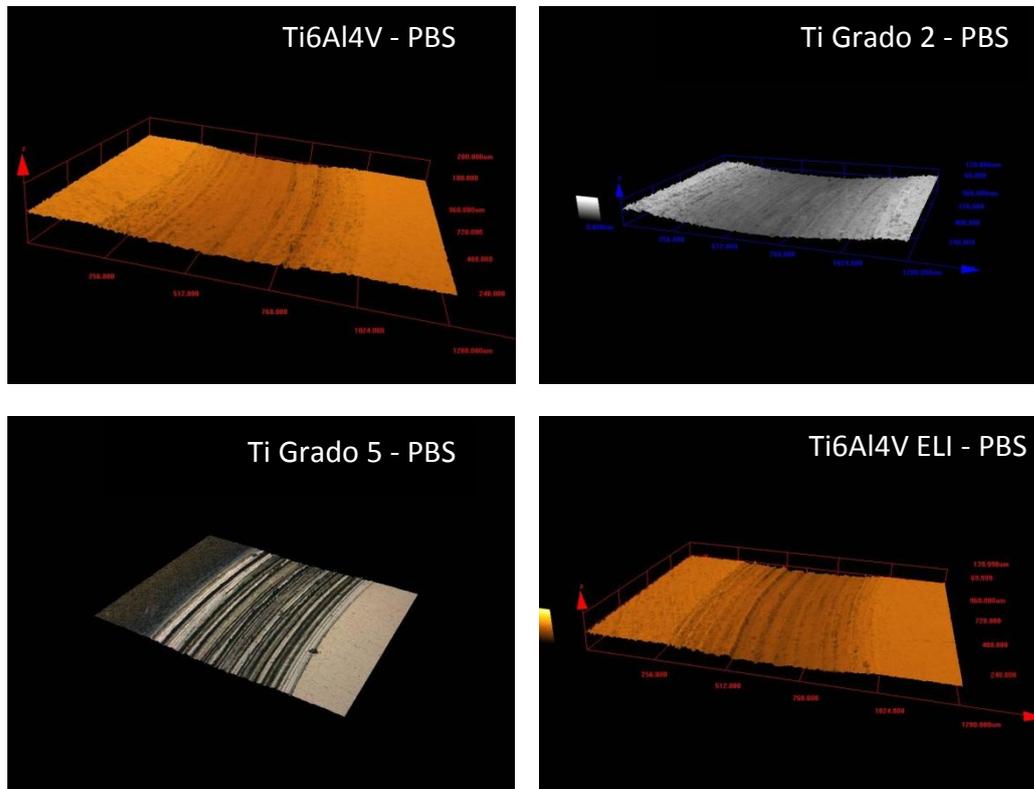


Figura 31. Surcos de desgaste generados tras los ensayos de tribocorrosión en PBS

El parámetro, V_{total} , se cuantificó geoméricamente recurriendo a la técnica de microscopía confocal. Se midieron perfiles en doce puntos de la huella formada por el desgaste triboelectroquímico y se determinó el promedio del área perdida por tribocorrosión.

A continuación se muestra un ejemplo de los perfiles obtenidos para el Ti6Al4V y Ti Grado 2 en disoluciones de PBS (Figura 32).

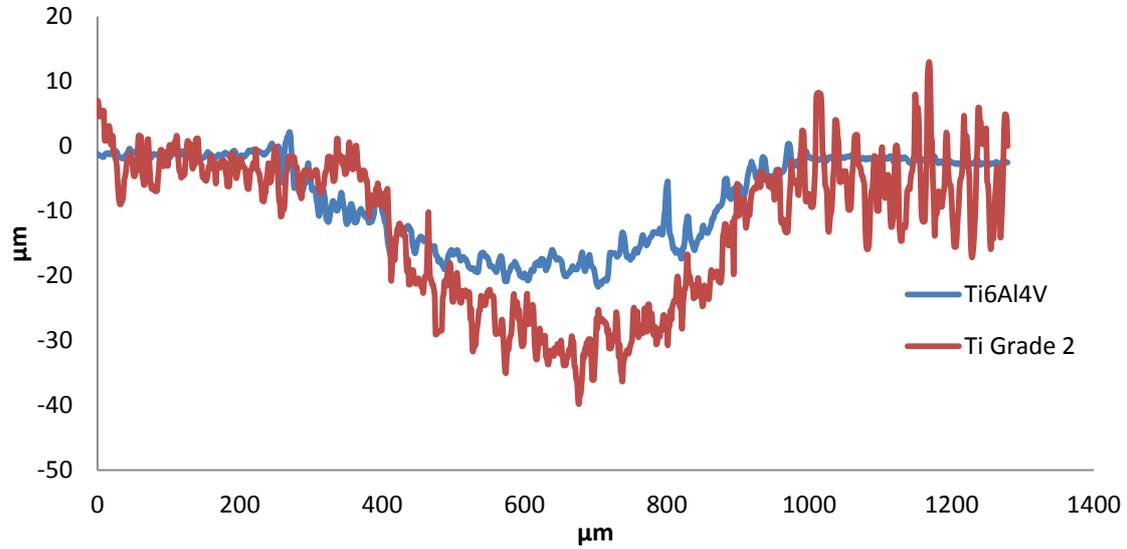


Figura 32. Perfiles de la huella de desgaste obtenida para el material Ti6Al4V y Ti Grado 2 en disoluciones de PBS

En la figura 33 se muestra una comparación del volumen total obtenido de todas las aleaciones en las disoluciones utilizadas en los ensayos.

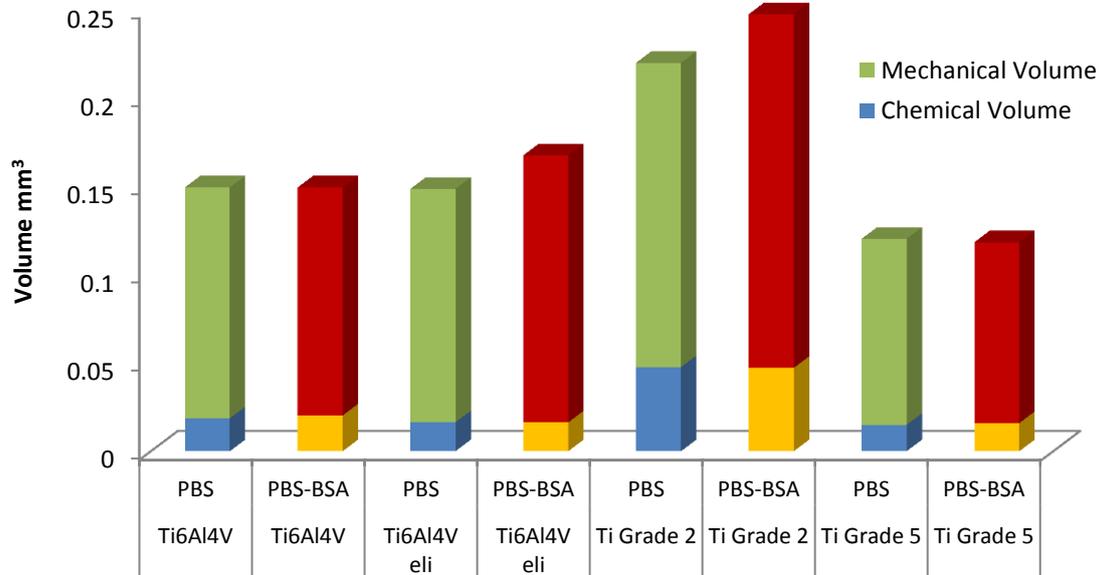


Figura 33. Volumen químico y mecánico de la huella producida en AS para los distintos materiales.

En la tabla 12 se muestran todos los resultados. Como se observa el volumen químico representa cerca de 12-20% del volumen de desgaste total. Ti grado 2 muestra

los valores más altos de volúmenes químicos y mecánicos. Ti grado 5 muestra una pérdida de volumen menor en comparación con otras aleaciones. BSA afecta tanto a Ti Grado 2 y Ti6Al4V-ELI en el aumento de volumen mecánica, pero que no afecta al volumen total de otras aleaciones.

		Ti Grade 2	Ti6Al4V	Ti Grade 5	Ti6Al4V ELI
PBS	<i>Volumen Químico*10⁻³ mm³</i>	47.6	18.6	14.9	16.4
	<i>Volumen Mecánico*10⁻³ mm³</i>	172.2	130.6	105.2	132.1
	<i>Volumen Total*10⁻³ mm³</i>	219.8	149.3	120.2	148.5
	<i>% Volumen Mecánico</i>	78.3	87.5	87.5	88.9
	<i>% Volumen Químico</i>	21.6	12.4	12.4	11
PBS-BSA	<i>Volumen Químico*10⁻³ mm³</i>	47.1	20.2	15.9	16.3
	<i>Volumen Mecánico*10⁻³ mm³</i>	200.2	129.0	102.3	151.1
	<i>Volumen Total*10⁻³ mm³</i>	216.1	149.2	118.2	167.4
	<i>% Volumen Mecánico</i>	92.6	86.5	86.5	90.3
	<i>% Volumen Químico</i>	21.8	13.5	13.5	9.7

Tabla 12. Valores de los volúmenes químicos, mecánicos y totales de las aleaciones de titanio tras finalizar el ensayo de tribocorrosion



4.3.1.1. Morfología de desgaste

Se ha realizado una caracterización morfológica de la huella generada durante los ensayos de tribocorrosión fue analizada cualitativamente mediante microscopía óptica. La bola de alúmina también se examinó en algunos casos (Figura 34) y la mayoría no presentan abrasión, mientras que la superficie en contacto con el metal se encuentra una transferencia de material del disco. En algunos casos se ha presentado abrasión de la superficie de alúmina por abrasión.

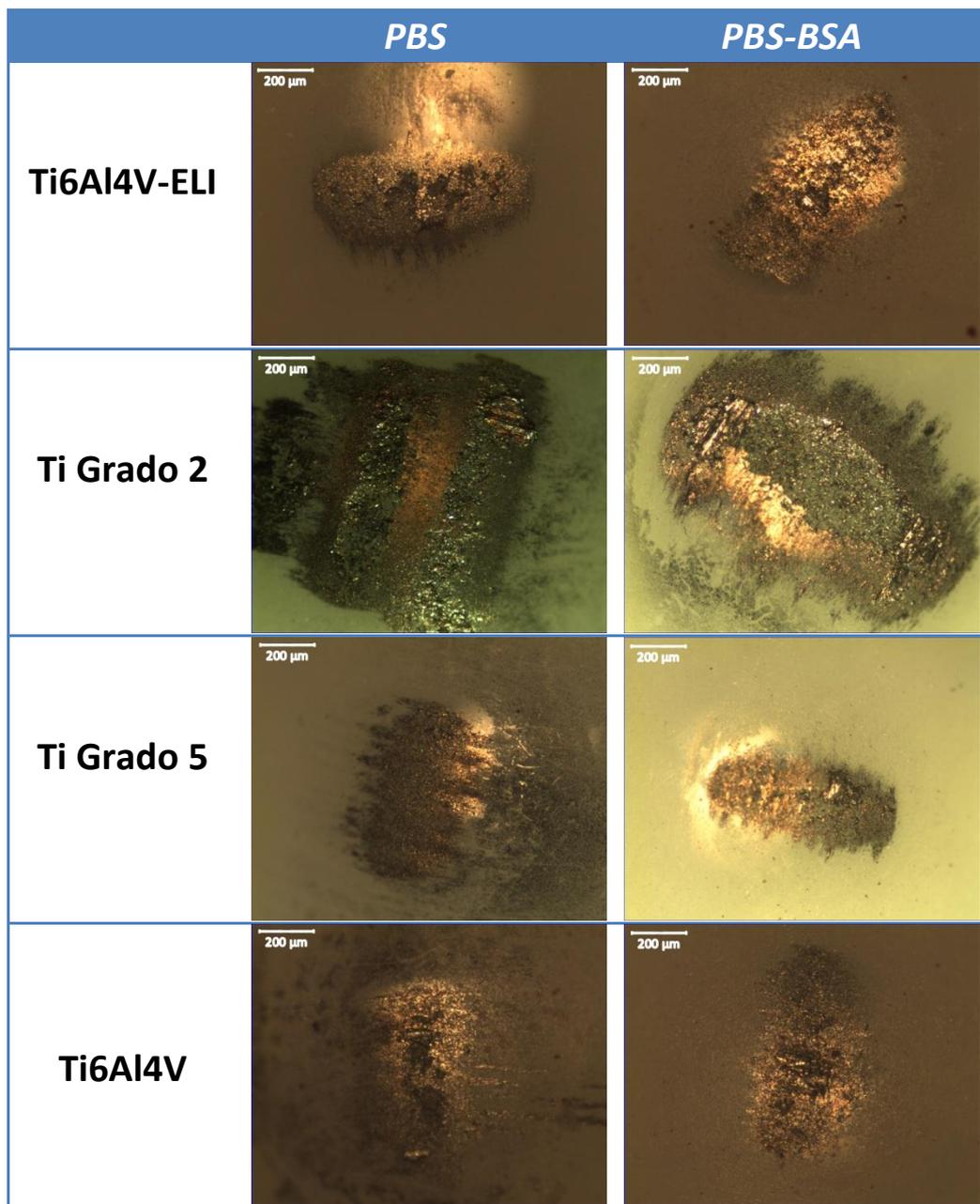
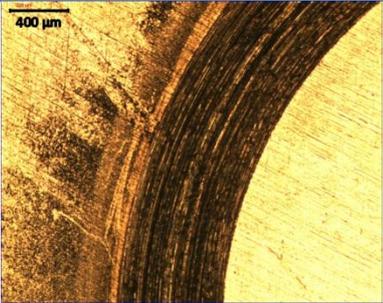
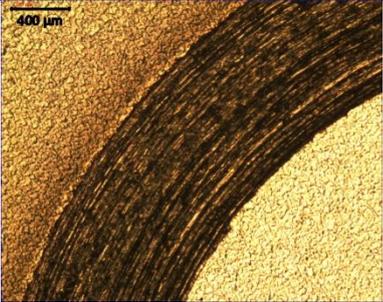
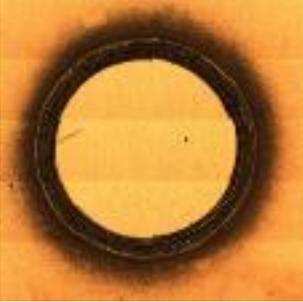
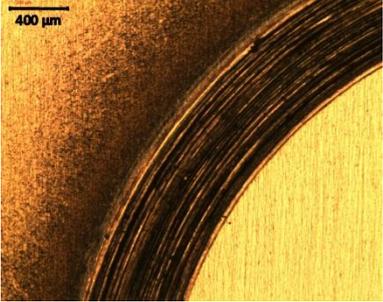


Figura 34. Imágenes de microscopía óptica de la huella de desgaste de la contraparte de alúmina

En las Figura 35, se aprecia que gran cantidad de debris (partículas sólidas generadas durante los ensayos de tribocorrosión) se encuentra en el exterior de la huella, independientemente del electrolito.

Las huellas de desgaste muestran un mecanismo predominantemente abrasivo como evidencia por los arañazos en la cicatriz en toda su longitud paralela a la dirección de deslizamiento. No se observaron diferencias entre las diferentes aleaciones en ambas disoluciones.

Material / disolucion	huella entera	Detalle huella (5x)
Ti6Al4V PBS		
Ti Grado 2 PBS		
Ti Grado 5 PBS		

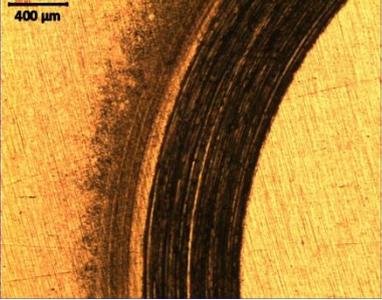
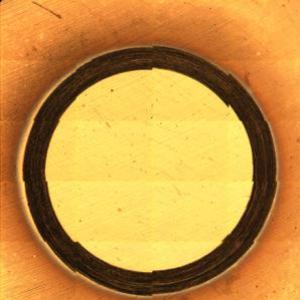
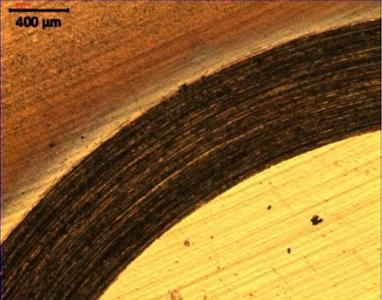
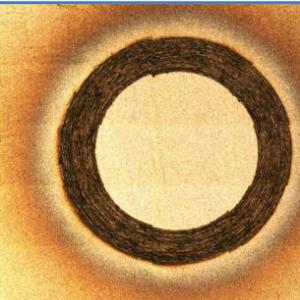
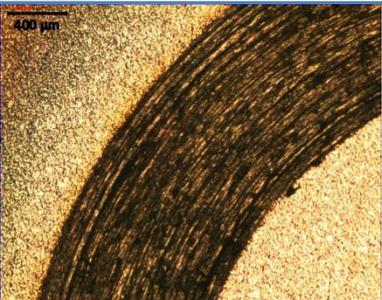
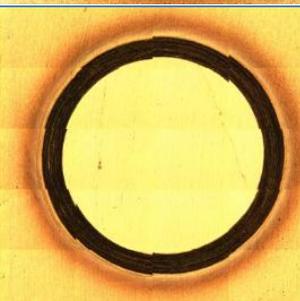
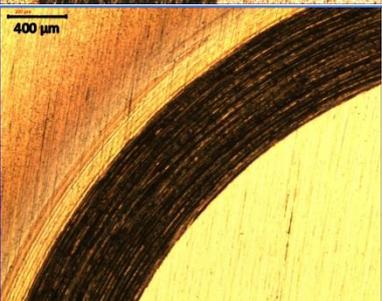
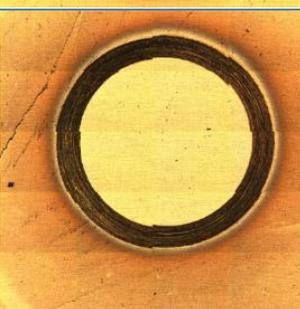
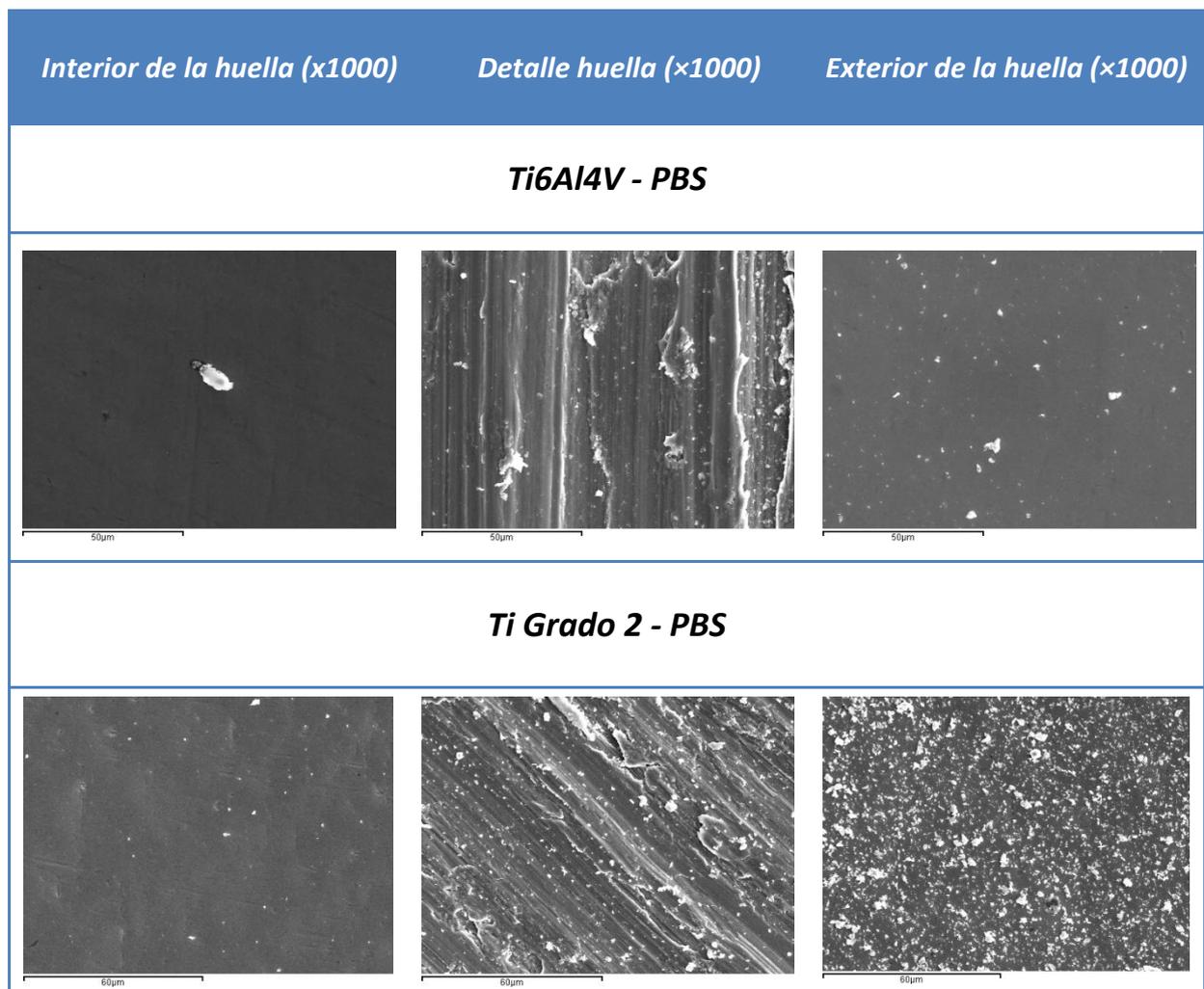
Material / disolución	huella entera	Detalle huella (5x)
Ti6Al4V-ELI PBS		
Ti6Al4V PBS-BSA		
Ti Grado 2 PBS-BSA		
Ti Grado 5 PBS-BSA		
Ti6Al4V-ELI PBS-BSA		

Figura 35. Imágenes de microscopía óptica de las huellas de desgaste de las muestras de Titanio en diferentes disoluciones

Las morfologías de ataque dentro de la huella que han sido estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido que se muestran en la Figura 36. La superficie desgastada en la muestra Ti6Al4V tiene un ataque más suave.

Las partículas de debris parecen ser expulsadas de la superficie de desgaste y se encuentran principalmente fuera de la huella de desgaste, la cantidad de partículas aumenta de la muestra Ti Grado 2, Ti Grado 5, Ti6Al4V hasta Ti6Al4V-ELI.

Por tanto, un aumento de la dureza dependiendo de la cantidad de fase α y β en la aleación disminuye la cantidad de debris que se encuentra fuera de la huella de desgaste cuando el electrolito empleado es PBS. El mecanismo de desgaste en todos los casos es básicamente deformación plástica.



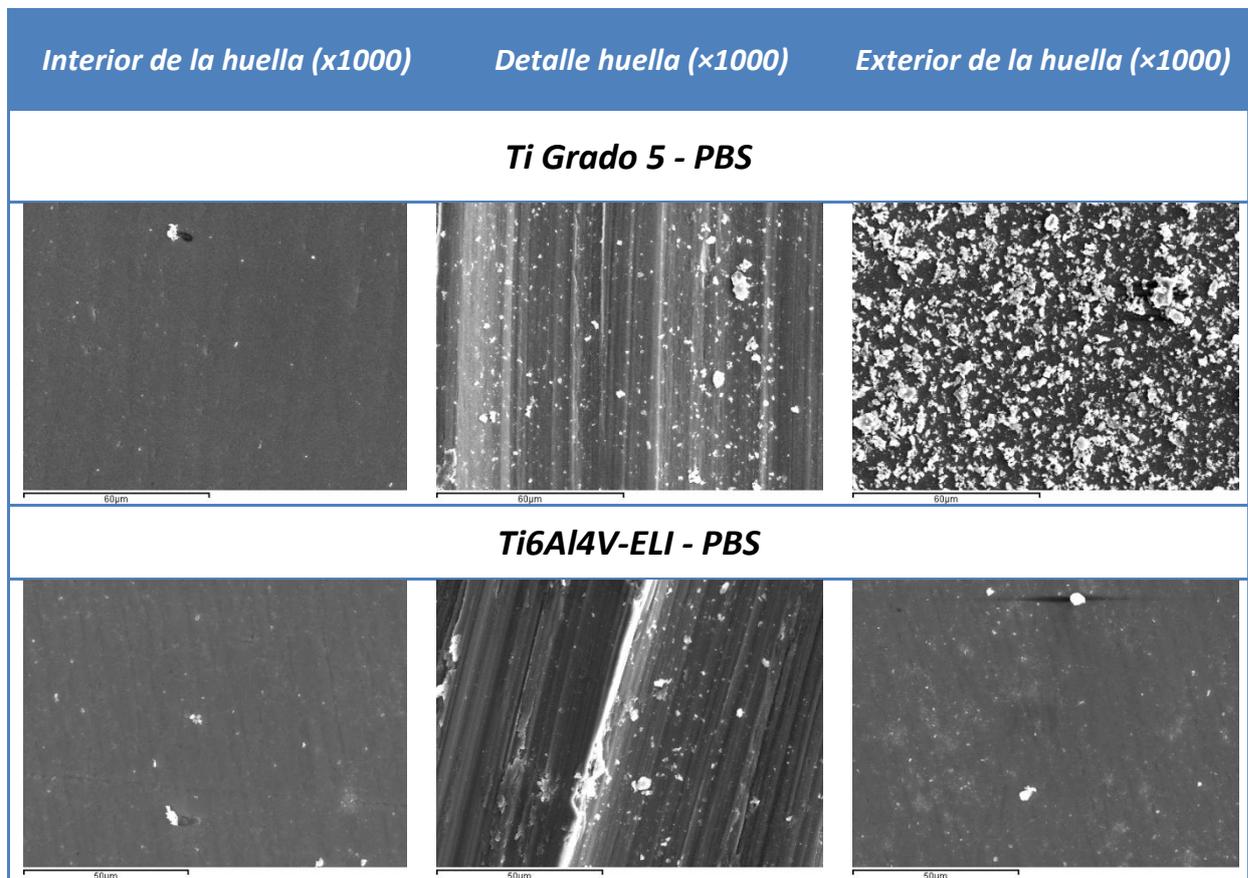


Figura 36. Imágenes de microscopía SEM de las huellas de desgaste de las muestras de Titanio en disoluciones de PBS

En el caso de utilizar la disolución de PBS-BSA las huellas de desgaste muestran una morfología similar a las obtenidas en PBS caracterizada por la deformación plástica con la mezcla de las partículas de desgaste. Se han detectado partículas de desgaste más grandes aglomerados en la disolución PBS-BSA. La morfología de las partículas produce grandes arañazos en presencia de BSA, como se muestra en la Figura 37.

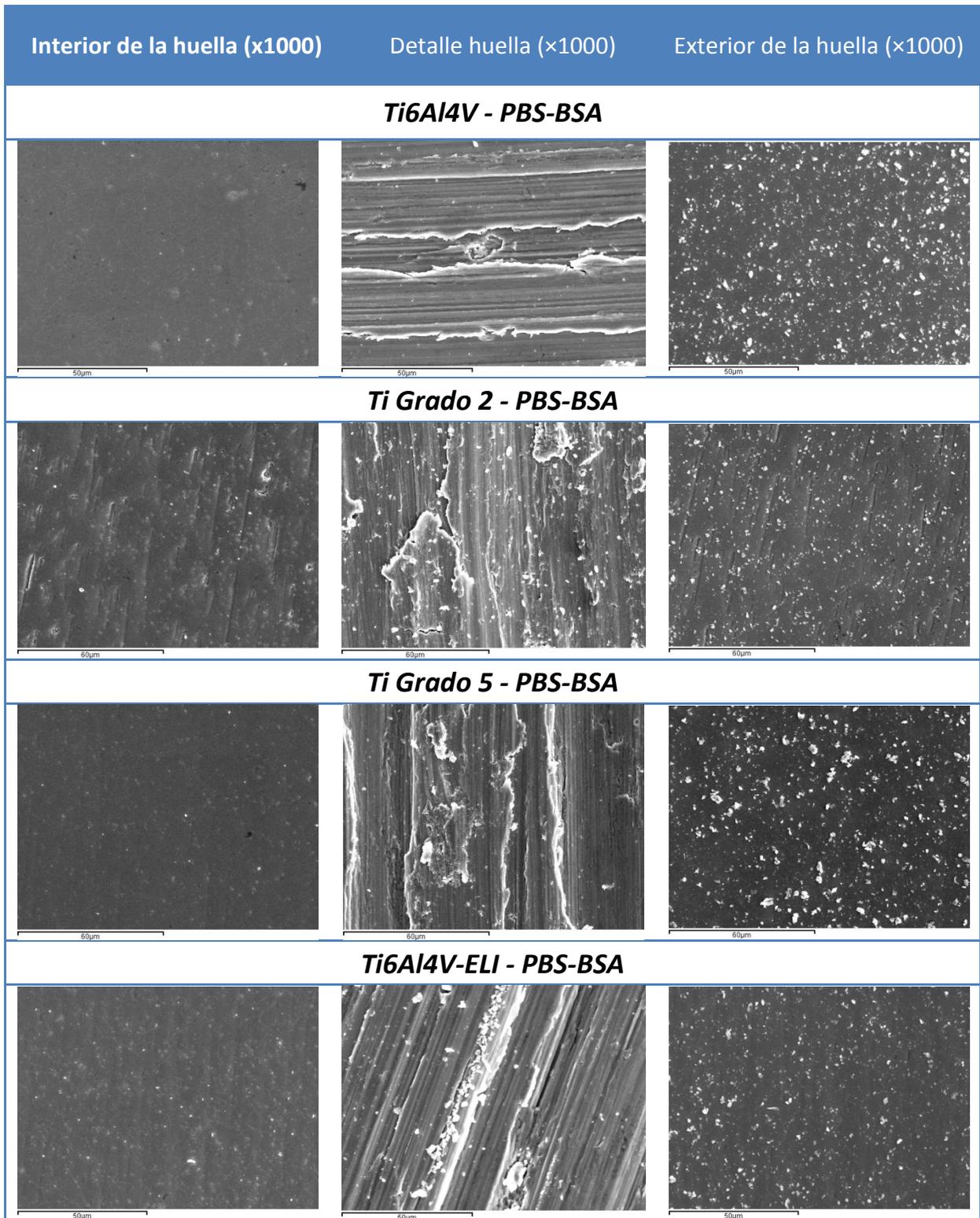
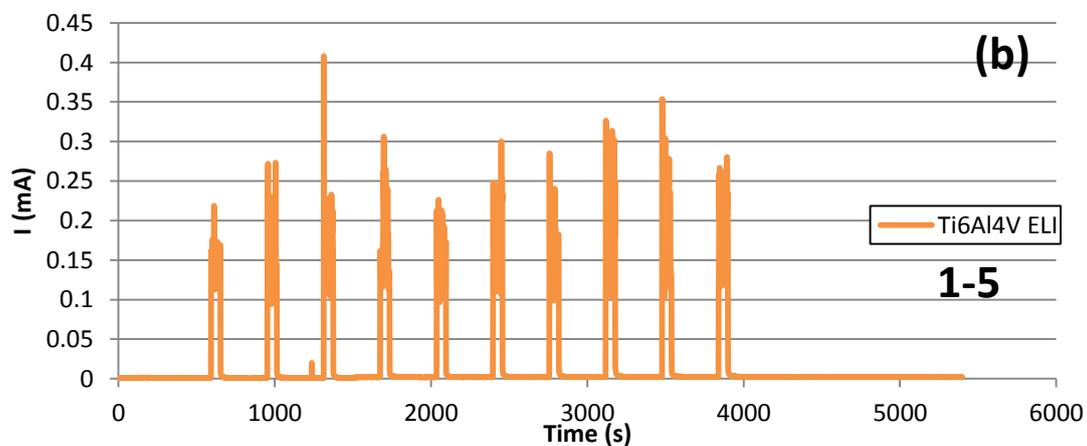
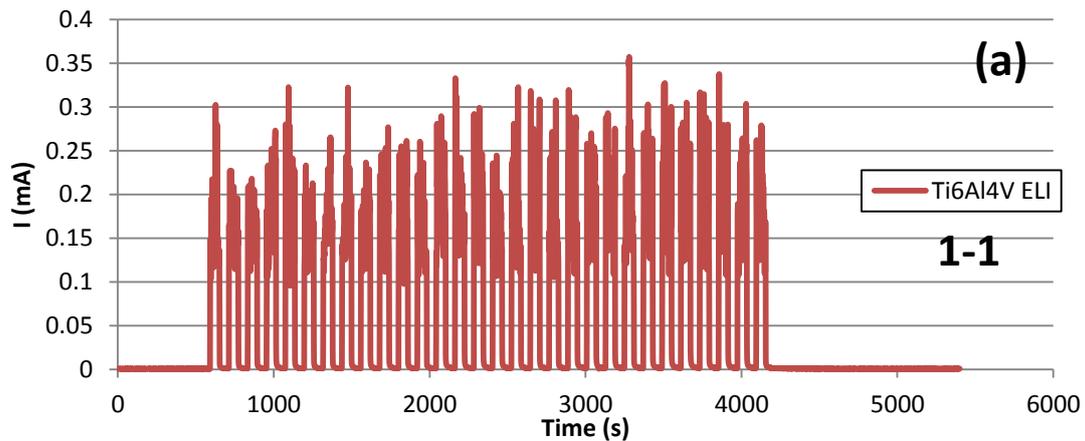


Figura 37. Imágenes de microscopía SEM de las huellas de desgaste de las muestras de Titanio en disoluciones de PBS-BSA



4.3.2. Ensayos intermitentes

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al aplicar un potencial constante durante los ensayos de tribocorrosión sobre la aleación Ti6Al4V ELI, estos ensayos están basados en la secuencia de un ciclo de desgaste seguido por una pausa durante un tiempo determinado. Estas pruebas permiten estudiar el mecanismo de la eliminación periódica y repasivación de las capas de óxido de la superficie a través del reflejo de la evolución cíclica de la corriente, como ya se había observado al inicio y fin de los ensayos de tribocorrosion continuos. Se aplicó un potencial de 500 mVAg/AgCl con el objetivo de estudiar la evolución de la corriente en condiciones de pasividad. La Figura 38 muestra la evolución de la corriente medida al potencial pasivo de 500 mVAg/AgCl durante los ensayos de tribocorrosion intermitente de la aleación Ti6Al4V ELI contra una bola de alúmina en disoluciones de PBS y PBS-BSA.



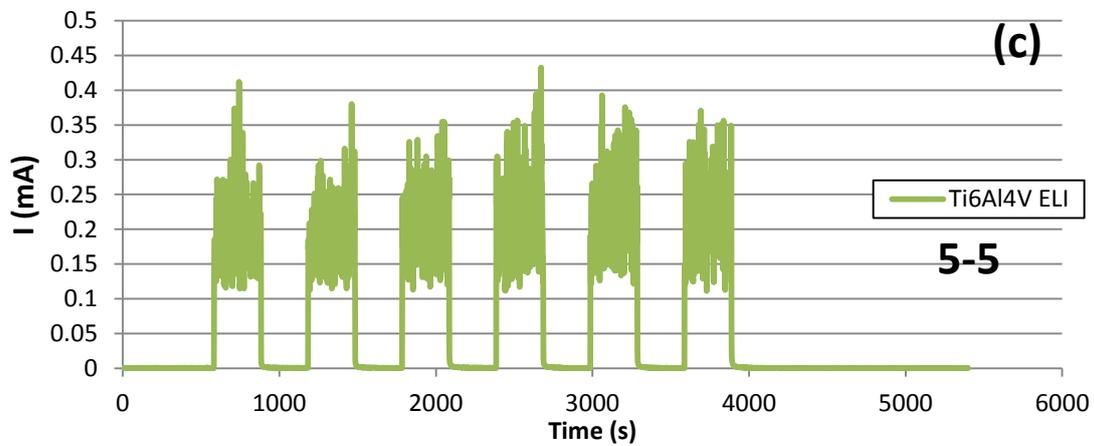
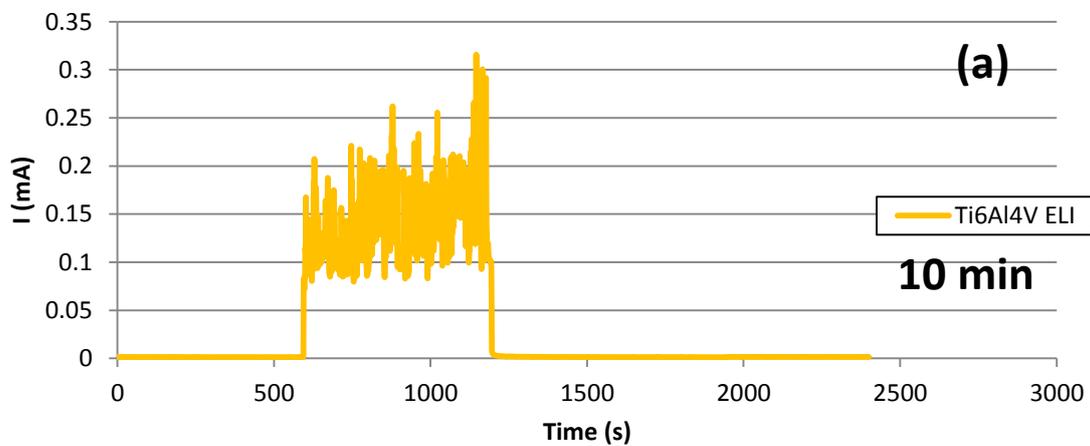


Figura 38. Evolución de la corriente (I) con el tiempo del Ti6Al4V ELI durante el ensayo (a)1-1, (b) 1-5, (c) 5-5, de tribocorrosión en la disolución PBS

Por fines comparativos (Figura 39), se ha incluido ensayos continuos con una duracion de deslizamiento igual a la suma de los periodos de desgaste en los ensayos intermitentes para analizar el comportamiento de la aleacion durante condiciones continuas de tribocorrosion con la misma duracion de deslizamiento continuo.



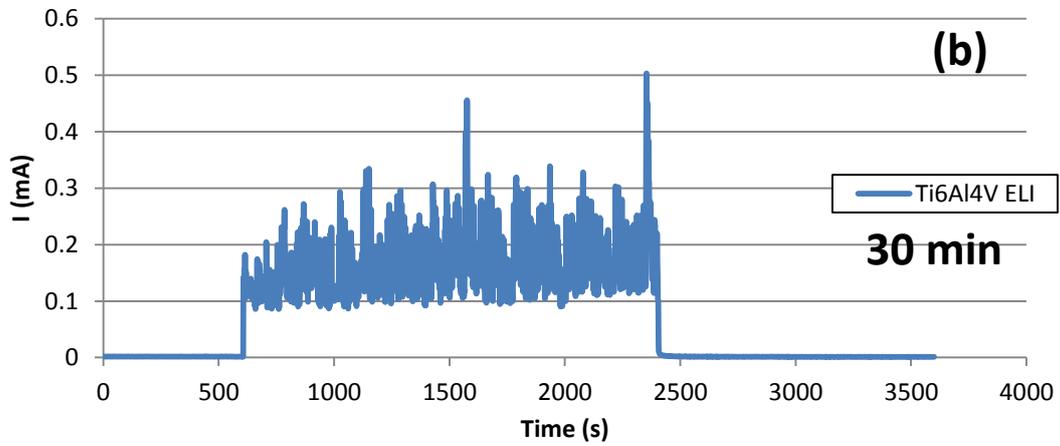
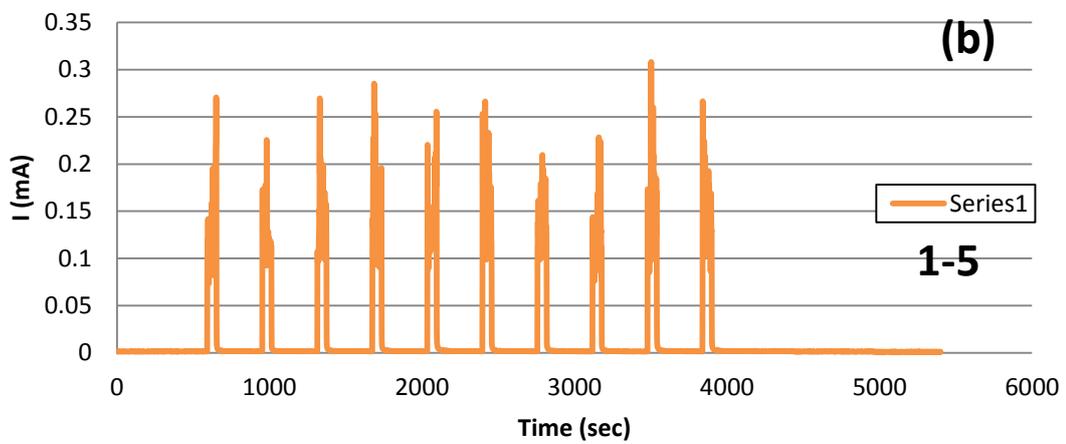
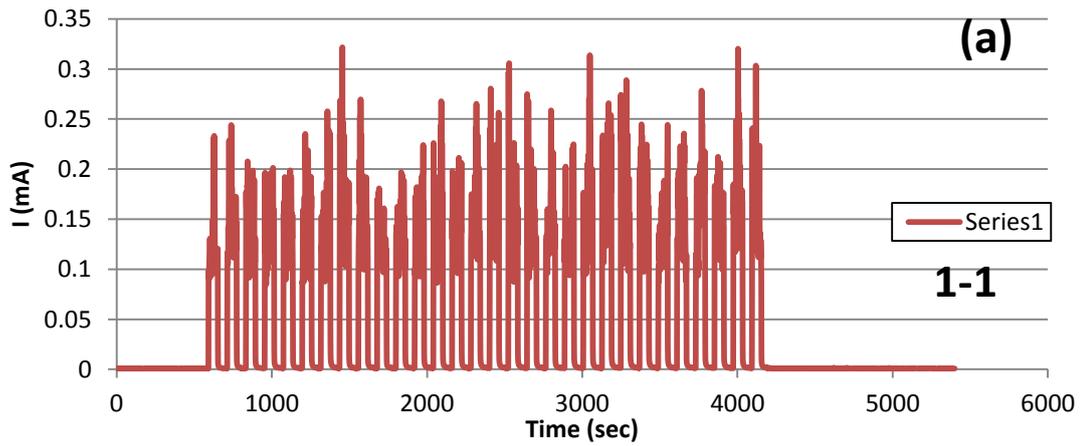


Figura 39. Evolución de la corriente (I) con el tiempo del Ti6Al4V ELI durante el ensayo (a) 10 MIN, (b) 30 MIN, de tribocorrosión en la disolución PBS



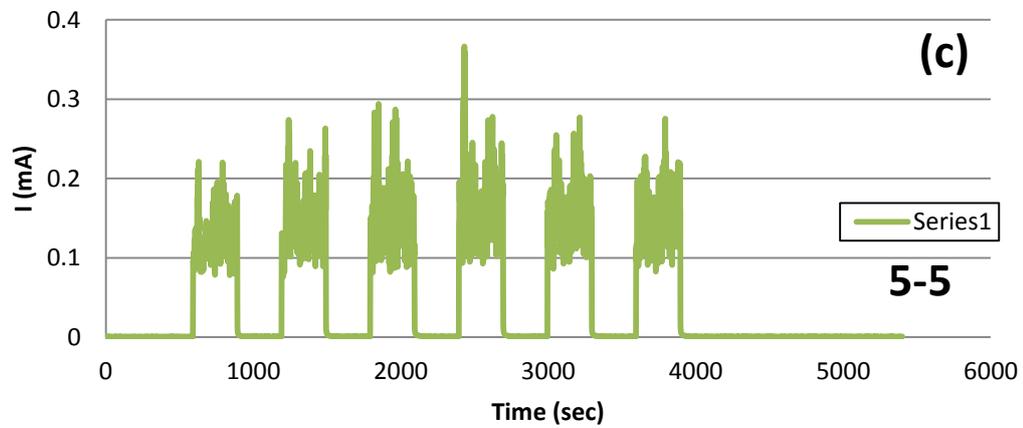


Figura 40. Evolución de la corriente (I) con el tiempo del Ti6Al4V ELI durante el ensayo (a)1-1, (b) 1-5, (c) 5-5, de tribocorrosión en la disolución PBS-BSA

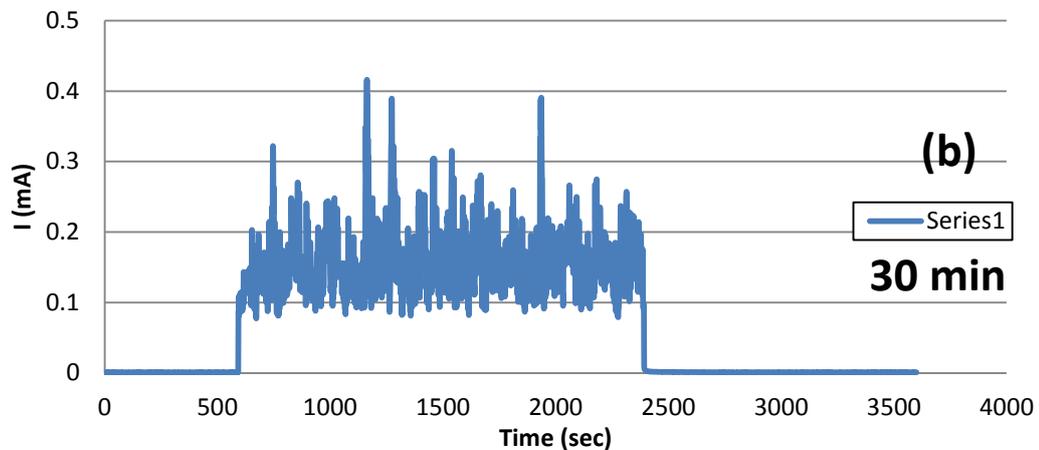
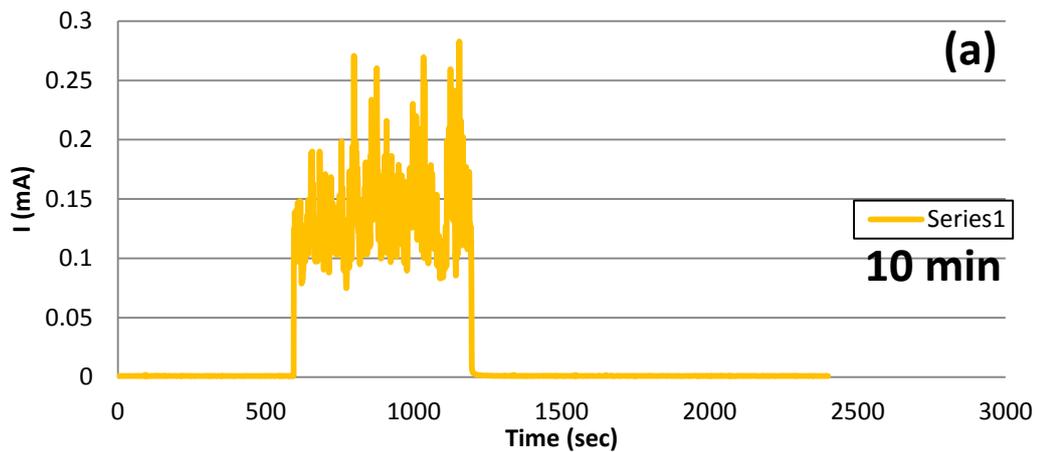
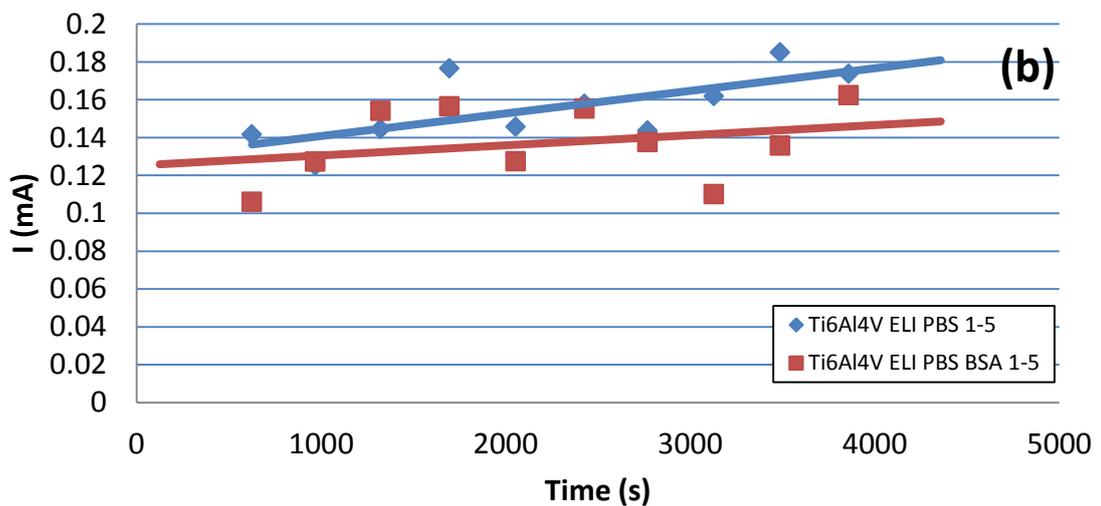
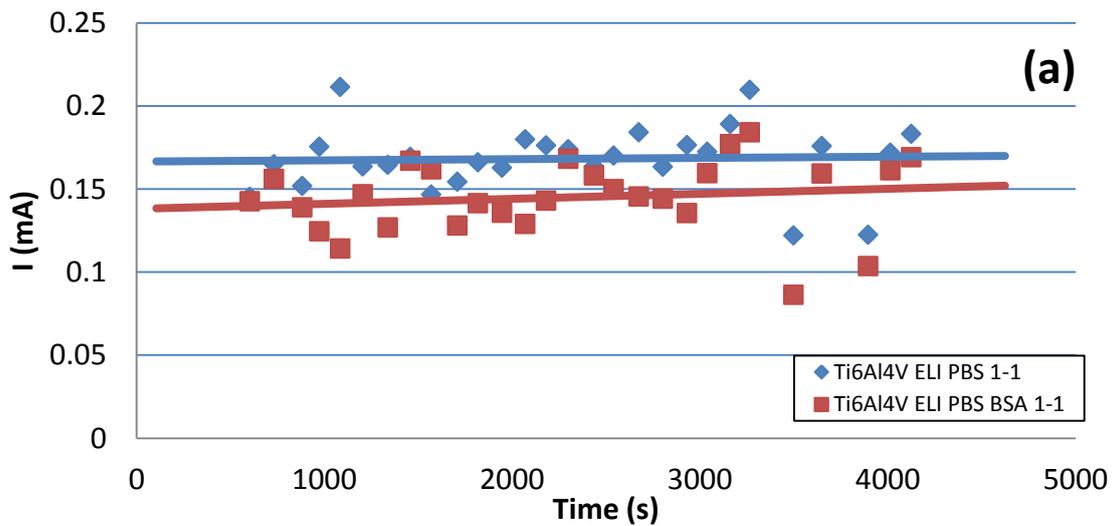


Figura 41. Evolución de la corriente (I) con el tiempo del Ti6Al4V ELI durante el ensayo (a) 10 MIN, (b) 30 MIN, de tribocorrosión en la disolución PBS-BSA

De las curvas de los ensayos de tribocorrosion intermitentes se ha elegido varios puntos como media de los valores de corriente en ciertos tiempos para observar la evolución de la corriente con el tiempo, como se muestra en las siguientes figuras, en todos los casos de BSA reduce la $I_{sliding}$ y hay una tendencia de la corriente a aumentar con el número de ciclos.



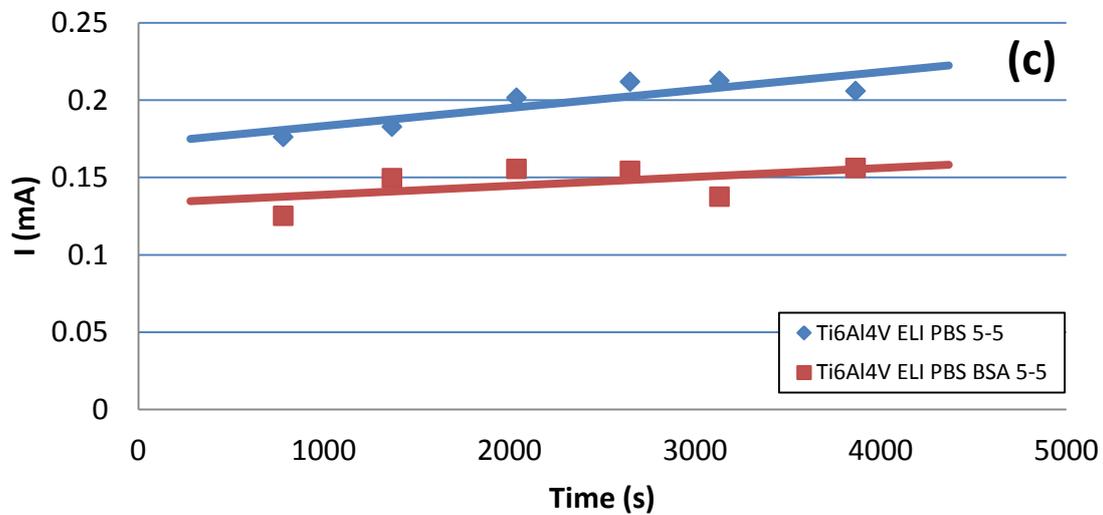


Figura 42. Los valores medios de corriente durante los ciclos de deslizamiento en los ensayos intermitentes frente a la tribocorrosión (a) 1-1, (b) 1-5 y (c) 5-5 en disoluciones de PBS y PBS-BSA

De los ensayos intermitentes se han calculado valores medios de corriente al inicio, durante y al final del desgaste, estos parámetros electroquímicos se muestran en la tabla 13

Disolución	Secuencia	$I_{p0}(\mu A)$	$I_{pF}(\mu A)$	$I_{sliding} Media (\mu A)$
PBS	1-1	0.7	0.7	170.7
	1-5	1.1	2.1	160.0
	5-5	0.6	0.5	197.7
	10MIN	1.4	1.4	137.5
	30MIN	1.7	1.3	165.0
PBS+BSA	1-1	0.9	0.9	146.1
	1-5	1.3	1.3	138.7
	5-5	0.7	0.8	141.9
	10MIN	0.8	0.8	137.7
	30MIN	1.0	1.1	154.9

Tabla 13. Valores de la corriente media de Ti6Al4V en el principio del ensayo de tribocorrosion en el inicio del ensayo (I_{p0}), en el final del ensayo (I_{pF}) y durante el ensayo ($I_{sliding}$).

De los datos registrados de corriente frente al tiempo del perfil de la huella de desgaste, el volumen químico y mecánico fueron calculadas y los resultados se muestran en la figura 43. La presencia de BSA incrementa el volumen mecánico pero



no afecta a los valores del volumen químico en las aleaciones. El fenómeno de intermitencia aumenta el daño de desgaste en disoluciones de PBS, pero no tiene un efecto relevante en la presencia de BSA.

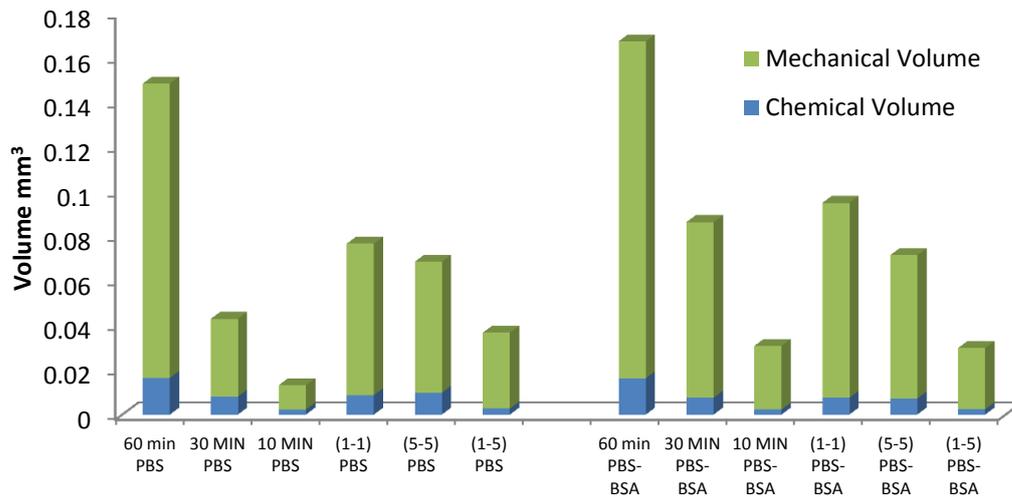


Figura 43. Volumen químico registrado de Ti6Al4V-ELI en disoluciones PBS y PBS-BSA

4.3.2.1. Morfología de desgaste

La morfología de desgaste se ha analizado después de cada ensayo mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), y las imágenes de huella de desgaste se muestran en la figura 44 y 45, se ha observado superficies con surcos y deformación plástica en todos los casos.

El tamaño y cantidad de partículas de desgaste dependen de la cantidad de distancia de deslizamiento y la secuencia de pulsos intermitentes. Con el aumento de tiempos de deslizamiento en los ensayos continuos las huellas de desgaste más rugosas, mientras en los ensayos intermitentes se generan partículas de tamaño más grande. Se ha observado surcos de desgaste más lisos en la presencia de BSA.

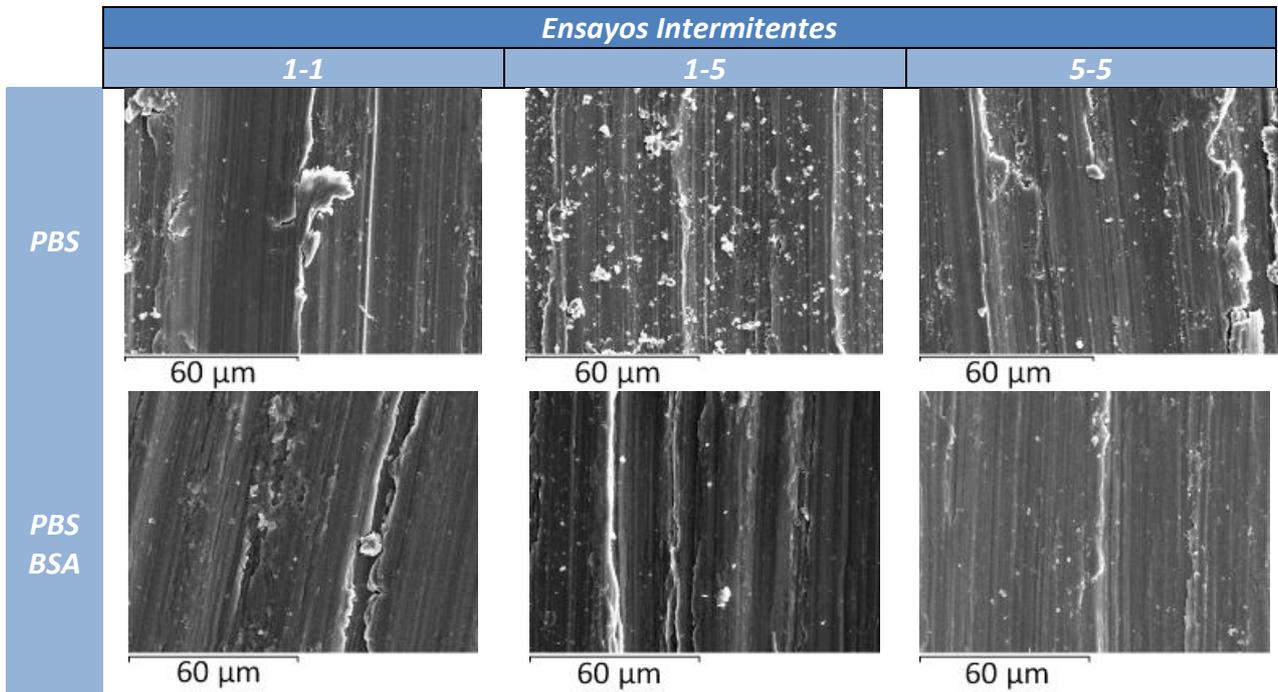


Figura 44. Imágenes SEM de la huella de desgaste de Ti6Al4V-ELI tras los ensayos intermitentes frente a la tribocorrosion en disoluciones de PBS y PBS-BSA

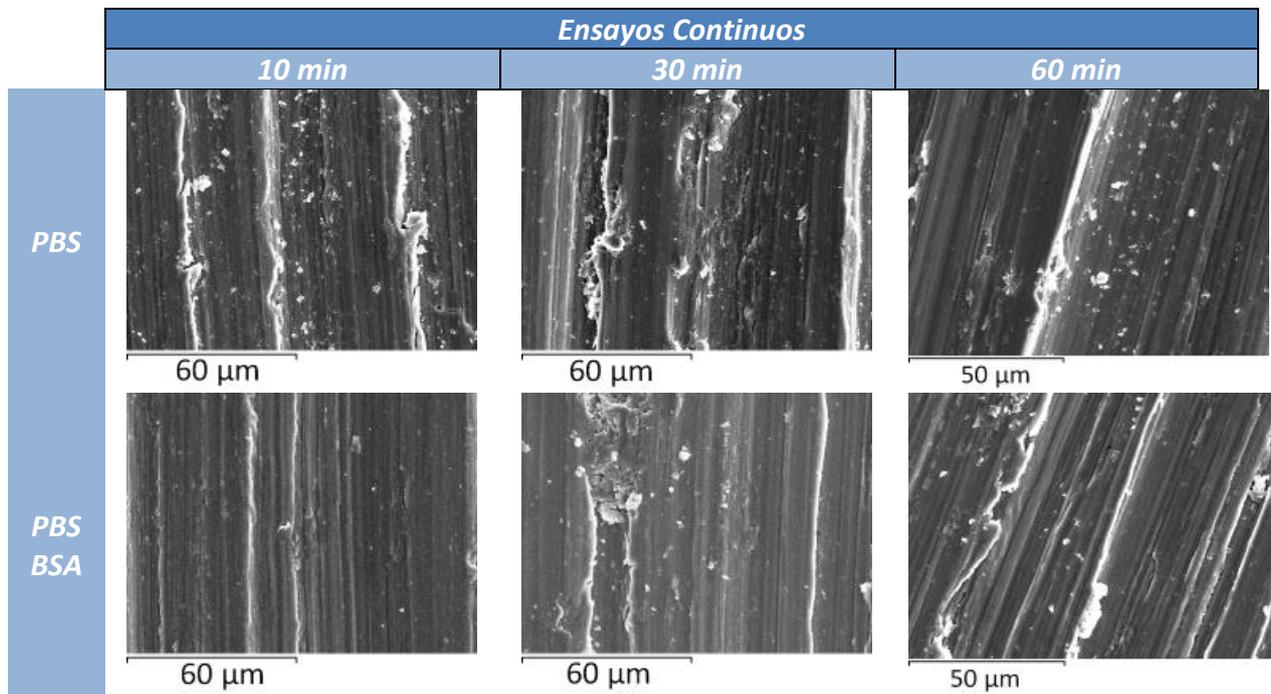


Figura 45. Imágenes SEM de la huella de desgaste de Ti6Al4V-ELI tras los ensayos continuos frente a la tribocorrosion en disoluciones de PBS y PBS-BSA

5. Discusión

5.1. Efecto de la aleación en el comportamiento de la corrosión y la tribocorrosión

Las aleaciones de titanio se pasivan espontáneamente en la mayoría de lubricantes formando una capa de óxido del mismo metal reaccionando con agua [76]. En disoluciones que simulan los fluidos corporales, como las disoluciones de PBS elegidas, las aleaciones de titanio se pasivan y los valores de OCP permanecen dentro del dominio pasivo. Ti6Al4V, Ti Grade 5 y Ti6Al4V-ELI son aleaciones de titanio tipo $\alpha+\beta$, el componente Aluminio estabiliza la fase α y así mantener la mejora de las propiedades mecánicas del titanio puro, el componente Vanadio estabiliza la fase β que mantiene la resistencia a la corrosión. Como resultado del proceso termomecánico el aumento de temperatura, variaciones en las fracciones de volúmenes pueden ocurrir en la composición de las fases α y β . Estudios previos sobre el comportamiento de aleaciones de Ti6Al4V han mostrado que el contenido de α y β en la microestructura es importante. El rendimiento global de una microestructura en particular es una combinación de los efectos de la morfología y la composición [77].

Ti Grado 2 o titanio puro (comercialmente) consiste en 100% fase α , que le da el límite elástico mínimo en comparación con otras aleaciones pero con una resistencia a la corrosión ligeramente diferente. Bajo condiciones de corrosión puros, el Ti6Al4V muestra la mayor resistencia a la corrosión (inferior i_{corr} y i_p también inferior) porque la presencia del Vanadio favorece la pasivación como se mencionó anteriormente [78]. Resultados previos también han observado un incremento de la corrosión en la fase β en comparación con la fase α por la grande cantidad de Vanadio en la última [77-80-81], que justifica los valores más bajos de densidad de corriente en la aleación de Ti6Al4V en comparación con las densidades de corriente obtenidas en las otras

aleaciones. La mayor delicadeza de la fase β está asociada con una diferencia en la película de óxido relativa a que en la fase α .

Metikos-Hukovic [82] observó que el Vanadio puede difundirse a la superficie de aleaciones de Titanio y se oxidan para formar pequeñas cantidades de V_2O_5 , VO_2 y V_2O_3 en la superficie más externa. La formación de cualquiera de estos óxidos de Vanadio se deteriora la pasividad de Ti_6Al_4V porque no son protectores tan fuertes como los óxidos de Titanio [82]. Por otro lado, He et al. [83] también sugirieron diferentes velocidades de formación de la película sobre las fases α y β que podrían causar fracturas en las interfaces de α/β .

Bajo las condiciones de tribocorrosion, cuando ocurren acciones mecánicas y químicas, la composición del material tiene un papel fundamental. El daño mecánico sufrido por los diferentes materiales no presentan grandes diferencias pero la corrosión acelerada combinada con el desgaste de la aleación Ti grado 2 es mucho mayor que los valores obtenidos en otras aleaciones de titanio (Figura 7) en ambas disoluciones de PBS y PBS-BSA. La corrosión acelerada por el desgaste de la aleación Ti grado 2 representa mas del 21% del daño total de desgaste, mientras en las otras aleaciones representa alrededor del 12%. Milosev et al. [84] estudió la composición química de la capa de óxido en la aleación Ti_6Al_4V y concluyeron que la composición y el espesor de la capa formada por la oxidación electroquímica en disolución fisiológica depende del potencial de oxidación. El óxido predominante es TiO_2 y en la interfaz interior del metal/óxido, el óxido contiene una pequeña cantidad de subóxidos de TiO y Ti_2O_3 . En las aleaciones de Ti_6Al_4V , en la interfaz exterior del metal/óxido la capa de TiO_2 se enriqueció con Al_2O_3 .

El incremento de la corrosión por el desgaste podría estar relacionada con la diferente composición química de la capa de óxido. De hecho, la resistencia al desgaste de las aleaciones se sabe que dependen de las propiedades mecánicas de la capa pasiva y la presión de contacto. Mientras que la presión de contacto puede ser considerada la misma en todos los casos, las propiedades mecánicas de la capa pasiva



dependen principalmente de la composición de la aleación. Por otro lado, ninguna relación directa podría establecerse entre el volumen de desgaste y las propiedades mecánicas de las aleaciones (módulo elástico y dureza). Resultados similares fueron observados también previamente para aleaciones tipo $\alpha+\beta$ y β . [85].

5.2. Efecto del BSA en el comportamiento de corrosión y tribocorrosión

La figura 23 muestra las curvas potenciodinámicas de las aleaciones de titanio en disoluciones de PBS y PBS-BSA. El efecto principal de BSA en la disolución de PBS es reducir la densidad de corriente catódica cerca al potencial de corrosión y desplazar el último hacia valores más bajos. Resultados similares han sido publicados en estudios previos [86-87-88] y BSA, cargado negativamente a pH neutro [89] se observó que reaccionan con los iones cargados positivamente liberados de las muestras metálicas. Las reacciones pueden formar una capa adsorbida en la superficie de las muestras o producen unos compuestos metal/proteína/Hidroxilados [89]. La formación de la capa adsorbida restringe la difusión del oxígeno desde la superficie. Sin embargo, el efecto de BSA en el comportamiento electroquímico de las aleaciones de titanio bajo condiciones pasivas es escaso. Sunny et al. [90-91] estudiaron el crecimiento de la capa de óxido y la adsorción de proteínas en una mezcla de proteínas. Observaron que la tasa de adsorción de proteínas se aumenta con el crecimiento de la capa de óxido en la superficie de la aleación de titanio puro y la aleación Ti6Al4V porque la capa de óxido favorece la hidrofobicidad en la superficie de la aleación. Este resultado podría explicar la estabilización de los valores i_p de las aleaciones de titanio con el potencial aplicado en la solución de PBS-BSA mientras i_p aumenta continuamente con el potencial en la solución de PBS, las Figuras 23 y 24.

Además, durante los ensayos frente a la tribocorrosión, la influencia de BSA en la corrosión combinada al desgaste también es insignificante y solo se observó un daño mayor en el desgaste mecánico en las aleaciones de Ti Grado 2 y Ti6Al4V-ELI cuando se

compara con el daño medido en disoluciones de PBS. Sorprendentemente, en estas aleaciones, BSA disminuye ligeramente la corrosión desgaste acelerado, mientras BSA aumenta ligeramente el volumen químico en las otras aleaciones de Ti6Al4V.

Claramente, existe una dependencia del daño mecánico con el desgaste acelerado de corrosión en el sentido de que la composición química de las áreas repasividad y la cinética repasivación modifica el comportamiento mecánico de las aleaciones y esto depende del lubricante. En el caso de la Ti6Al4V-ELI, cuando se compara con las otras aleaciones Ti6Al4V, el Ti6Al4V-ELI es el que ha sufrido el endurecimiento mas alto durante el deslizamiento de acuerdo con los valores de microdureza medidos dentro de la huella desgaste al final de los ensayos, la Tabla 7.

La aleación con intersticial extra bajo tiene un tamaño de grano similar a la aleación Ti6Al4V pero con mayor cantidad de fase β que puede ser una de las responsables del mayor volumen mecánico perdido por el Ti6Al4V-ELI en disoluciones de PBS y PBS-BSA y como efecto perjudicial con la presencia de BSA en la disolución de PBS.

La adsorción preferente de BSA, como se ha demostrado previamente [87], induce una reducción de las densidades de corriente, sino también modifica las propiedades mecánicas de las superficies y el comportamiento reológico de partículas de desgaste.

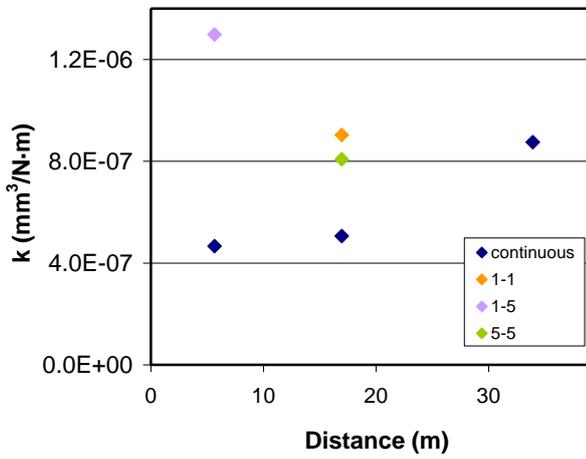
5.3. Efecto de la intermitencia al comportamiento de Ti6Al4V-ELI frente la tribocorrosion

En los ensayos intermitentes, ciclos de deslizamiento y períodos de pausa fueron impuestos a la aleación de titanio. Al comienzo de del deslizamiento la capa pasiva se eliminó y un aumento de la densidad de corriente se ha medido, las Figura 38,39,40 y 41. Durante los periodos de pausa, la aleación repasiva y los valores de corriente

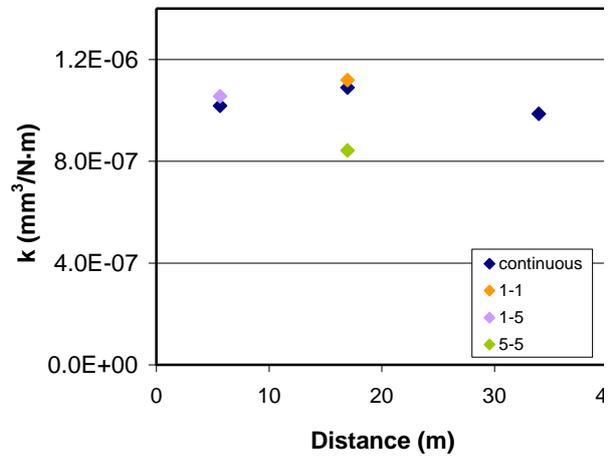
disminuyen de manera abrupta a los valores iniciales de pasivación, lo que indica una recuperación instantánea de la capa pasiva.

Se han calculado los coeficientes de desgaste del Ti6Al4V-ELI en las disoluciones de PBS y PBS-BSA y se han representado en función de la distancia de deslizamiento en los diferentes ensayos, como se muestra en la figura 46. El aumento de la intermitencia (número de ciclos de pausa/deslizamiento), aumenta la eliminación de material repasivado en comparación a los ensayos continuos, porque la capa pasiva se genera instantáneamente en el periodo de pausa. Esta situación provoca que el comportamiento de desgaste de la aleación de titanio dependa de los ciclos de intermitencia que tiene cada ensayo. Así que, por el tiempo dado en la disolución de PBS, el volumen de desgaste es más alto en ensayos de 1-5 que en los ensayos de 1-1. En disoluciones de PBS, los tiempos de pausa producen un incremento al coeficiente de desgaste. En la presencia de BSA, el coeficiente de desgaste no depende significativamente de la distancia de desgaste o el tiempo de repasivación, en efecto BSA no modifica significativamente el V_{mec} y V_{quim} de la aleación de titanio con respecto a los valores obtenidos en del solución de PBS en las pruebas intermitentes.

Según los ensayos de corrosión puros, BSA es conocido por adsorberse sobre la superficie de titanio reduciendo así la cinética de pasivación y repasivación [85] y por lo tanto, modificando la química de la superficie y las propiedades de las partículas sueltas. La corriente sufre una disminución durante el deslizamiento en los ensayos intermitentes por la presencia de BSA y se nota más con el aumento de los periodos de pausa, Figura 42. Debido al mecanismo de adsorción se reduce el crecimiento de la capa pasiva, BSA también disminuye la corrosión desgaste acelerado en los ensayos continuos y la influencia de las proteínas aumenta con el tiempo de deslizamiento, así disminuye la medida más alta que es V_{quim} cuando el tiempo de deslizamiento aumenta.



(a) PBS



(b) PBS-BSA

Figura 46. Valores del coeficiente de desgaste contra la distancia de deslizamiento en las aleaciones de Ti6Al4V-ELI después de los ensayos continuos e intermitentes en (a) PBS and (b) PBS-BSA.



6. Conclusiones

En esta Tesis Final de Máster se ha analizado el comportamiento de las aleaciones de titanio frente a la corrosión y la tribocorrosión en electrolitos que simulan el suero humano mediante técnicas electroquímicas. Las siguientes conclusiones se pueden extraer de los resultados obtenidos.

Los elementos aleados en las aleaciones biomédicas de titanio, Aluminio y Vanadio, reducen considerablemente la corrosión acelerada por el desgaste bajo condiciones de tribocorrosión en las disoluciones de PBS y PBS-BSA. La resistencia al desgaste de la aleación de Ti6Al4V con microestructura fase $\alpha+\beta$ es considerablemente más alta que la del Ti Grado 2 con microestructura fase α . No se ha observado un efecto de las propiedades mecánicas de las aleaciones en la respuesta frente a la tribocorrosión ni en la pérdida de material por desgaste.

La influencia de la BSA sobre el comportamiento electroquímico de las aleaciones de titanio se puede considerar como insignificante y sólo tiene un pequeño efecto en la pérdida mecánica de material como consecuencia de la aglomeración de partículas que genera tal y como se ha observado en los ensayos continuos de tribocorrosión. Sin embargo, en los ensayos intermitentes, se ha visto que la proteína BSA disminuye la corrosión acelerada por el desgaste de la aleación Ti6Al4V-ELI, aumentando el volumen de desgaste mecánico mediante la reducción de la cinética de crecimiento de la capa de óxido debido a su adsorción sobre la superficie de titanio y la interacción con las partículas de desgaste.

El presente trabajo es un estudio preliminar sobre el comportamiento frente a la corrosión y a la tribocorrosión de las aleaciones de titanio, Por tanto se recomienda continuar la investigación enfocándose en lo siguiente:

- Sería interesante realizar un estudio del comportamiento electroquímico del titanio sus aleaciones tras largos períodos de inmersión en medio



fisiológico, para simular en lo posible la situación de trabajo de una prótesis o implante. De cara a una posible aplicación industrial, sería necesario realizar un estudio de la biocompatibilidad a largo plazo del titanio.

- Otro punto que sería interesante es hacer ensayos intermitentes con periodos aleatorios de desgaste y en varios sentidos de deslizamiento para simular el fenómeno en la realidad.

El fenómeno de la tribocorrosion es un área emergente y relevante no solo para la ciencia de materiales e ingeniería mecánica, sino también a la ingeniería biomédica y bioquímica. En general, hay muchos desafíos en la investigación de la tribocorrosión, tales como desarrollar métodos estandarizados para los ensayos en dispositivos de tribocorrosion, la estandarización de las técnicas de análisis y metodologías de ensayos.



7. Referencias bibliográficas

- [1] Matthew J. Donachie - Titanium: a technical guide - 2000
- [2] G. Lütjering, J. C. Williams, Titanium, Ed. Springer (2003)
- [3] Tarín P. (Febrero 1999). El titanio y sus aleaciones. ETSIA Madrid
- [4] J.L. Walter, M.R. Jackson, C.T. Sims, Alloying, ASM International, Metals Park (1988)
- [5] S. Li, Y. Hao, R. Yang, Y. Cui, M. Niinomi Materials Transactions Vol. 43 n° 12 (2002)
- [6] L. Munuera, M. Vallet Regi, Biomateriales: Aquí y Ahora, Dynkinson S.L. - Libros (2000)
- [7] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, Mat. Sci. Eng. A243 (1998)
- [8] R. Banerjee, S. Nag, J. Stechschulte, H.L. Fraser, Biomaterials 25 (2004)
- [9] Rack H. J.; Qazi J. I. (2006). Titanium alloys for biomedical applications. Materials Science and Engineering: C, 26 (8), pp. 1269-1277
- [10] Beljavin K.E.; Sheleg V.K.; Minko D.V. (2004). The application of porous products of spherical titanium powder in implant surgery, in Powder Metallurgy World Congress & amp. (PM2004), Vienna, Austria, p.7
- [11] Leyens C.; Peters M. (2003). Titanium and titanium alloys, fundamentals and applications
- [12] ASTM F67 - 06. STANDARD SPECIFICATION FOR UNALLOYED TITANIUM, FOR SURGICAL IMPLANT APPLICATIONS
- [13] Wang R.R.; Welsch G.E.; Castro-Cedeno M. (1998). Interfacial Reactions of Cast Titanium with Mold Materials. The international journal of prosthodontics, 11 (1)
- [14] Yokoyama K.; Ichikawa T.; Murakami H.; Miyamoto Y. (2002). Fracture mechanisms of retrieved titanium screw thread in dental implant. Biomaterials, 23 (12), pp. 2459- 2465



- [15] Kuroda D.; Kawasaki H.; Yamamoto A.; Hiromoto S.; Hanawa T. (2005). Mechanical properties and microstructures of new Ti-Fe-Ta and Ti-Fe-Ta-Zr system alloys. *Materials science & engineering*, 25 (3), pp. 312 - 320
- [16] Eisenbarth E.; Velten D.; Müller M.; Thull R.; Breme J. (2004). Biocompatibility of -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, 25, pp. 5705-5713
- [17] Nomura N.; Kohama T.; Oh I. H.; Hanada S.; Chiba A.; Kanehira M.; Sasaki K. (2005). Mechanical properties of porous Ti-15Mo-5Zr-3Al compacts prepared by powder sintering. *Materials Science and Engineering: C*, 25 (3), pp
- [18] Ibris N.; Mirza Rosca J.C. (2002). EIS study of Ti and its alloys in biological media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 526, pp. 53-62., Rondelli 1996, Simon 2005
- [19] Oh I. H.; Son H. T.; Kang C. S.; Lee J. S. (2007). Mechanical properties and biocompatibility of porous titanium prepared by powder sintering. *THERMEC 2006*, PTS 1-5, 539-543, pp. 635-640
- [20] Titanium Metal Corporation: www.timet.com
- [21] Amigó V.; Escuder A.V. (2003) *Materials per al disseny industrial. Aliatges metàl·lics*
- [22] Hardie D.; Ouyang S. (1999). Effect of microstructure and heat treatment on fracture behaviour of smooth and precracked tensile specimens of Ti6Al4V. *Materials Science and Technology*, 15, pp. 1049 – 1057
- [23] intersticiales [ASM International (1990). *Metals Handbook. Properties and selection: Non ferrous alloys and special purpose materials. (Vol. 2)*
- [24] Baeslack W. A. (1993) Weld solidification and HAZ liquation in a metastable-beta titanium alloy-beta-21S. *Materials Characterization*, 30 (2), pp. 147-154
- [25] Keating J.F.; McQueen M. M.. (2001). Substitutes for autologous bone graft in orthopaedic trauma. *The journal of bone & joint surgery (Br)*, 83-B (1), pp. 3-8
- [26] Vallet Regí M.; Munuera L. (2000). *Biomateriales, aquí y ahora*, p. 267
- [27] Oh I.-H.; Nomura N.; Masahashi N.; Hanada S. (2003). Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. *Scripta Materialia*, 49 (12), pp. 1197- 1202





- [28] Heimann R.B. (2002). Materials Science of Crystalline Bioceramics: A Review of Basic Properties and Applications. CMU. Journal, 1, pp. 23-46
- [29] Flautre B.; Descamps M.; Delecourt C.; Blary M.C. (2001) Porous HA ceramic for bone replacement: Role of the pores and interconnections - experimental study in the rabbit. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 12, pp. 679-682
- [30] Simske S. J.; Ayers R. A.; Bateman T. A. (1997). Porous materials for bone engineering. Materials Science Forum, 250, pp. 151-182., 26
- [31] Comín M.; Peris J.L.; Prat J.M.; Decoz J.R.; Vera P.M.; Hoyos J.V. (1999). Biomecánica de la fractura ósea y técnicas de reparación. Valencia: IBV
- [32] ASM International. (1992). Corrosion. (Vol. 13).
- [33] Blackwood D.J., (2000). Corrosion behaviour of porous titanium-graphite composites designed for surgical implants. Corrosion Science, 42, pp. 481-503
- [34] Ibris N.; Mirza Rosca J.C. (2002). EIS study of Ti and its alloys in biological media. Journal of Electroanalytical Chemistry, 526, pp. 53-62
- [35] Simske S. J.; Ayers R. A.; Bateman T. A. (1997). Porous materials for bone engineering. Materials Science Forum, 250, pp. 151-182., Kupp D.; Claar D.; Flemmig K.; Waag U.; Goehler H. (2002, February 17-21). Processing of controlled porosity titaniumbased materials. In Processing and properties of lightweight cellular metals and structures, Seattle, Washington, pp. 61- 71
- [36] Gil F. J. (2007). Comparison of the mechanical properties between tantalum and nickel-titanium foams implant materials for bone ingrowth applications. Journal of Alloys and Compounds, 439 (1-2), pp. 67-73
- [37] Simske S. J.; Ayers R. A.; Bateman T. A. (1997). Porous materials for bone engineering. Materials Science Forum, 250, pp. 151-182
- [38] Zardiackas L.D.; Parsell D.E.; Dillon L.D.; Mitchell D.W.; Nunnery L.A.; PoggieR. (2001). Structure, metallurgy, and mechanical properties of a porous tantalum foam. Journal of Biomedical Materials Research, 58 (2), pp. 180-187
- [39] Niinomi M. (2008). Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 1 (1), pp. 30-42



- [40] Magnissalis E. A.; Zinelis S.; Hartofilakidis G.; Karachalios Th., (2003) Failure Analysis of Two Ti-Alloy Total Hip Arthroplasty Femoral Stems Fractured In Vivo, Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials, 66 (1), pp. 299-305., Gil 2007 b
- [41] Kupp D.; Claar D.; Flemmig K.; Waag U.; Goehler H. (2002, February 17-21). Processing of controlled porosity titaniumbased materials. In Processing and properties of lightweight cellular metals and structures, Seattle, Washington, pp. 61- 71., Dewidar 2005, Köhl 2007
- [42] Y.L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, Mat. Sci. Eng. A371, 283 (2004)
- [43] M. Niinomi, Mat. Sci. Eng. A243, 231 (1998)
- [44] M. Niinomi, Biomaterials 24, 2673 (2003)
- [45] M. Niinomi, S. Kuroda, K. Fukunaga, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, A. Suzuki, Mat. Sci. Eng. A 263, 193 (1999)
- [46] Saito et al., Science 300, 464 (1999)
- [47] Ryan G.; Pandit A.; Apatsidis D. P. (2006). Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. Biomaterials, 27 (13), pp. 2651-2670
- [48] Freese H.L.; Volas M.G.; Wood J.R.; Textor M. (2008). Titanium and its alloys in biomedical engineering., in Encyclopedia of materials: Science and technology. (pp. 9374-9380): Pergamon
- [49] Wehmöller M.; Weihe S.; Rasche C.; Scherer P.; Eufinger H. (2004). CAD/CAM-prefabricated titanium implants for large skull defects-clinical experience with 166 patients from 1994 to 2000, International Congress series, 1268, pp. 667-672
- [50] Rodriguez Rius D. (1999). Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas, U. Politècnica de Catalunya, Barcelona
- [51] Titanium alloys for biomedical applications. Materials Science and Engineering: C, 26 (8), pp. 1269-1277
- [52] ASM International. (1997). ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams (Vol. 3)



- [53] García-Alonso M. C.; Saldaña L.; Vallés G.; González- Carrasco J. L.; González-Cabrero J.; Martínez M.; Gil-Garay E.; Munuera L. (2003). In vitro corrosion behaviour and osteoblast response of thermally oxidised Ti6Al4V alloy. *Biomaterials*, 24 (1), pp. 19-26
- [54] ASTM G15: Terminología standard relacionada con la Corrosión y ensayos de corrosión
- [55] Marcel Pourbaix, NACE, USA, 213 (1974)
- [56] Kuphasuk C, Oshida Y, Andres CJ, Hovijitra ST, Barco MT, Brown DT. Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys. *J Prosthet. Dent.* 2001;85 : 195-202
- [57] Ramires I, Guastaldi AC. Estudo do Biomaterial Ti-6Al-4V Empregandose técnicas Electroquímicas e XPS. *Quim. Nova.* 2002; 25:10-1
- [58] Long M., Rack H.J., Titanium alloys in total joint replacement a materials science perspective. *Biomaterials* 1998; 19:1621-39
- [59] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, S. Barril. Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. *Wear* 256 (2004) 517–524
- [60] T. P. Hoar, J. G. Mines, *J. Iron Steel Inst.*, 182, No. 124, 156 (1965)
- [61] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3913–3929
- [62] F. Contu, B. Elsener, and H. Bohni, “Stability and repassivation of metallic implants in serum bovine,” *European Cells and Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 14–15, 2001
- [63] S. Mischler and G. Pax, “Tribological behaviour of titanium sliding against bone,” *European Cells and Materials*, vol. 3, no. 1, pp. 28–29, 2002
- [64] S. Barril, S. Mischler, and D. Landolt, “Influence of fretting regimes on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9 wt.% sodium chloride solution,” *Wear*, vol. 256, no. 9-10, pp. 963–972, 2004
- [65] L. A. Rocha, A. R. Ribeiro, A. C. Vieira, E. Ariza, J. R. Gomes, and J.-P. Celis, “Tribocorrosion studies on commercially pure titanium for dental applications,” in *Proceedings of the European Corrosion Congress (EUROCORR '05)*, Lisbon, Portugal, September 2005



- [66] A. C. Vieira, L. A. Rocha, E. Ariza, J. R. Gomes, and J.-P. Celis, "Repassivation of commercially pure Ti in different saliva solutions under tribocorrosion condition," in Proceedings of the European Corrosion Congress (EUROCORR '05), pp. 1–10, Lisbon, Portugal, September 2005
- [67] ASTM-E384-99 Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. 2008
- [68] M. Stemp, S. Mischler, D. Landolt. The effect of contact configuration on the tribocorrosion of stainless steel in reciprocating sliding under potentiostatic control. Corrosion Science 45(2003) 625–640
- [69] C.E.B.Marino, S.R.Biaggio, R.C.Rocha-Filho, N.Bocchi. Electrochimica Acta. 51(28) (2006) 6580-6583
- [70] R. Bayón, A. Igartua, X. Fernández, U. Ruiz de Gopegui, A. de Frutos, J. De Damborenea. Wear-corrosion resistance of DLC coatings for hard/hard joints. En: Materials for Improved Wear Resistance of Total Artificial Joints. ISBN/ISSN: 978-84-932064-4-4
- [71] R.J.K. Wood, D. Sun, M.R. Thakare, A. de Frutos, J.A. Wharton. Interpretation of electrochemical measurements made during micro-scale abrasion-corrosion. Tribology International 43 (2010) 1218–122
- [72] Milosev I., Metikos-Hukovic M., Strehblow H.-H. Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (2000) Biomaterials, 21 (20) , pp. 2103-2113.
- [73] L. Casabán Julián, A. Igual Muñoz. Influence of microstructure of HC CoCrMo biomedical alloys on the corrosión and wear behaviour in simulated body fluids/ Tribology International 44 (2011) 318–32
- [74] S. Mischler. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: a comparative evaluation. Tribology International 41 (2008) 573-583
- [75] H. H. Uhlig, Mechanism of fretting corrosion, J. Appl. Mech. Eng., 21 (1954) 401
- [76] S. Mischler, S. Debaud, D. Landolt. Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion Systems. Journal of the Electrochemical Society 145 (1998) 750-758





- [77] F.Contu, B.Elsener, H.Böhni. *J Biomed Mat Res.* 62A (2002) 412-421
- [78] M.Atapour, A.Pilchak, G.S.Frankel, J.C.Williams. *Corrosion Science.* 52(9) (2010) 3062-3069
- [79] S.Barril, S.Mischler, D.Landolt. *Wear.* 259 (2005) 282-291
- [80] M.Atapour, A.L.Pilchak, M.Shamanian, M.H.Fathi. *Materials & Design.* 32(3) (2011) 1692-1696
- [81] M.Atapour, A.Pilchak, G.S.Frankel, J.C.Williams, M.H.Fathi, M.Shamanian. *Corrosion.* 66(6) (2011) 650-659
- [82] M.Metikos-Huković, A.Kwokal, J.Piljac. *Biomaterials.* 24(21) (2003) 3765-3775
- [83] X.He, J.J.Noel, D.W.Shoesmith. *Corrosion.* 60 (2004) 378-386
- [84] I.Milosev, M.Metikos-Hukovic, H.-H.Strehblow. *Biomaterials.* 21(20) (2000) 2103-2113
- [85] N.Diomidis, S.Mischler, N.S.More, M.Roy, S.N.Paul. *Wear.* 271(7-8) (2011) 1093-1102
- [86] S.Hiromoto, S.Mischler. *Wear.* 261(9) (2006) 1002-1011
- [87] S.Karimi, T.Nickchi, A.Alfantazi. *Corrosion Science.* 53(10) (2011) 3262-3272
- [88] S.Takemoto, M.Hattori, M.Yoshinari, E.Kawada, Y.Oda. *Biomaterials.* 26(8) (2005) 829-837
- [89] M.A.Khan, R.L.Williams, D.F.Williams. *Biomaterials.* 20 (1999) 631-637
- [90] M.C.Sunny, C.P.Sharma. *Journal of Biomedical Materials Research.* 24 (1990) 455-462
- [91] M.C.Sunny, C.P.Sharma. *Journal of Biomaterials Applications.* 6 (1991) 89-98